



Gonçalo Miguel Brito dos Santos

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Síntese e utilização de sílicas mesoporosas como
matrizes para impregnação de líquido
iónico/API com potencial aplicação para sistema
de libertação controlada**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutora Madalena Dionísio Andrade, FCT/UNL

Co-orientador: Prof. Doutora Isabel Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Maria Rola Coelho

Arguente: Doutora Natália de Fátima Teixeira Correia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março de 2013

Síntese e utilização de sílicas mesoporosas como matrizes para impregnação de líquido iónico/API com potencial aplicação para sistemas de libertação controlada

Copyright © Gonçalo Miguel Brito dos Santos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Durante a elaboração deste trabalho tive o privilégio de trabalhar com um grupo de pessoas que contribuiu de forma preciosa para o resultado do mesmo.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Professora Madalena Dionísio, pela inestimável dedicação e ensinamentos transmitidos durante a realização desta dissertação e Professora Isabel Fonseca pela grande disponibilidade e apoio prestados não só neste trabalho como também nas disciplinas que me lecionou.

Agradeço a todas as pessoas do laboratório 122; Diogo, Cindy e Inês, pela simpatia evidenciada, que tornou o ambiente de trabalho sempre agradável; e em especial à Maria Teresa Viciosa, pela grande ajuda prestada e conhecimentos que me transmitiu.

Agradeço ao grupo de fotoquímica, que me ajudou e acompanhou durante parte do meu trabalho no seu laboratório, em especial ao Professor Luís Branco por toda a paciência com que me ensinou e ajudou a executar as tarefas e à Alexandra Costa, pela disponibilidade que sempre apresentou.

Agradeço ao Paulo Duarte e à Andreia Rodrigues pela ajuda preciosa na preparação do SBA-15.

Agradeço aos meus pais e restante família, por todo o carinho e paciência que sempre me ofereceram.

Resumo

Com o intuito de estabilizar um composto farmacêutico num estado metaestável onde é evitada a cristalização, o catião de um líquido iónico (1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio – C₂OHmim) foi intrinsecamente combinado com o anião de um princípio farmacêuticamente ativo (ibuprofenato – Ibu). A impregnação numa matriz de sílica mesoporosa (SBA-15) foi utilizada como uma estratégia adicional. O estudo foi precedido pela investigação do [C₂OHmim][Ibu] no estado livre, por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e espectroscopia de relaxação dielétrica (DRS). A caracterização térmica permitiu classificar o [C₂OHmim][Ibu] como um formador de vidro, uma vez que exhibe uma transição vítrea. No entanto, após alguma remoção de água observa-se cristalização e posteriormente fusão, que ocorre na gama de temperaturas $312 < T < 387$ K. Observou-se que a transição vítrea é fortemente dependente do teor em água: uma amostra contendo 24% (w/w) em água exhibe a transição vítrea a temperatura inferior a 200 K, enquanto que após a remoção da água, a transição vítrea se desloca para temperaturas mais elevadas, ~250 K. A água tem igualmente um efeito significativo sobre as propriedades de transporte: a condutividade e os coeficientes de difusão da amostra contendo água são cerca de 2 décadas superiores aos da amostra seca.

Foram sintetizadas duas matrizes de sílica com diâmetro de poro de 4,5 e 5,6 nm. A impregnação de [C₂OHmim][Ibu] em ambas as matrizes foi confirmada por espectroscopia de infravermelhos e por termogravimetria (TGA), a partir da qual foi determinado um grau de enchimento de 53 e 58% (w/w), respectivamente, para as matrizes de 4,5 e 5,6 nm. As propriedades calorimétricas e dielétricas foram estudadas para o material impregnado em ambas as matrizes. Sob impregnação na matriz de sílica com 4,5 nm de diâmetro de poro, o [C₂OHmim][Ibu] evita a cristalização. Observa-se também uma dependência da temperatura de transição vítrea (T_g) em relação ao teor de água, embora em menor extensão relativamente ao hóspede livre, levando a concluir que a água está adsorvida na matriz propriamente dita (a afinidade da matriz para a água foi anteriormente confirmada por DSC e termogravimetria). Após secagem, a transição vítrea detectada é mais alargada relativamente ao composto livre e inicia-se a temperaturas um pouco mais elevadas, relativamente ao composto seco. A T_g mais elevada pode ser causada por algum impedimento à mobilidade do hóspede devido a interações com a parede dos poros, provavelmente, através de pontes de hidrogénio. Isto irá afectar também as propriedades de transporte, o que é confirmado pelo decréscimo em cerca de 2-3 décadas, tanto da condutividade real como do coeficiente de difusão do sistema impregnado comparado com o livre. Para [C₂OHmim][Ibu] impregnado na matriz de 5,6 nm, foi detectada cristalização. Tal foi racionalizado como 5,6 nm, sendo uma dimensão de poro que permita o crescimento de cristais.

Termos Chave: Líquidos iónicos, ingredientes farmacêuticamente ativos, cristalização, transição vítrea, sílicas mesoporosas, calorimetria, relaxação dielétrica.

Abstract

Aiming to stabilize a pharmaceutical drug in a metastable state where crystallization is avoided, the cation of an ionic liquid (1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium – C₂OHmim) was intrinsically combined with the anion of an active pharmaceutical ingredient (Ibuprofenate – Ibu). The impregnation in a mesoporous silica matrix (SBA-15) was used as a further strategy. The study was preceded by the investigation of [C₂OHmim][Ibu] in bulk state, by both differential scanning calorimetry (DSC) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS). The thermal characterization allowed to characterize [C₂OHmim][Ibu] as a glass former since it exhibits a glass transition; however, after some water removal it crystallizes and undergoes melting in the temperature range $312 < T < 387$ K. It was observed that the glass transition is strongly dependent on the water content: a sample containing 24% (w/w) of water undergoes the glass transition below 200 K while after water removal, the glass transition shifts towards higher temperatures, ~250 K. Water has a significant effect on the transport properties as well: the conductivity and diffusion coefficients of the sample containing water is about 2 decades higher than the dried sample.

Two silica matrices were synthesized with pore sizes of 4.5 and 5.6 nm. The successful impregnation of [C₂OHmim][Ibu] was confirmed by infra-red spectroscopy and by thermogravimetry (TGA) from which a loading of 53 and 58 % w/w was determined, respectively for the 4.5 and 4.6 nm matrices. For the impregnated materials the calorimetric and dielectric properties were also characterized. Under impregnation on the silica matrix with 4.5 nm pore diameter, [C₂OHmim][Ibu] fails to crystallize. A dependence on the water content of the detected glass transition is also observed although in less extension relatively to the bulk guest, leading to conclude that some water is adsorbed in the matrix itself (the affinity of the matrix to water was previously confirmed by both DSC and thermogravimetry). After drying, the detected glass transition is broader relatively to bulk and the onset is slightly shifted to higher temperatures compared to dry bulk [C₂OHmim][Ibu]. The higher T_g can be caused by some hindrance in the guest mobility due to interactions with the pore wall probably via H-bonds. This will affect also the transport properties, which is confirmed by the decrease in about 2-3 decades in both real conductivity and diffusion coefficient. For [C₂OHmim][Ibu] impregnated in the 5.6 nm matrix, crystallization was detected. This was rationalized as 5.6 nm being a pore dimension that allows crystal growing.

Keywords: Ionic Liquids, Active pharmaceutical ingredient, mesoporous silica, crystallization, glass transition, calorimetry, dielectric relaxation.

Índice Geral

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Sais Farmacêuticos.....	1
1.2	Líquidos Iônicos	1
1.3	Líquidos iônicos como fármacos.....	2
1.4	Estado vítreo e mobilidade molecular.....	2
1.5	Transformações de fase	3
1.6	Determinação da T_g por Calorimetria Diferencial de Varrimento	5
1.7	Sílica mesoporosa SBA-15.....	7
1.8	Dinâmica molecular em confinamento.....	8
1.9	Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS)	10
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
2.1	[C ₂ OHmim][Ibu]	13
2.2	Síntese de SBA-15	14
2.3	Caracterização de SBA-15	14
2.4	Protocolo de impregnação.....	15
2.5	Técnicas de caracterização.....	15
2.5.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	15
2.5.2	Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS).....	16
2.5.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	16
2.5.4	Espectroscopia de Infravermelho	16
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
3.1	[C ₂ OHmim][Ibu]	17
3.1.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	17
3.1.2	Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS).....	24
3.2	Comportamento dinâmico do [C ₂ OHmim][Ibu] sob confinamento.....	30
3.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	30
3.2.2	Espectroscopia de Infravermelho	34

3.3	SBA-15	35
3.4	[C₂OHmim][Ibu] sob confinamento em SBA-15 (4,5 nm).....	36
3.4.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	36
3.4.2	Espectroscopia de Relaxação Dielétrica	38
3.5	[C₂OHmim][Ibu] sob confinamento em SBA-15 (5,6 nm).....	42
3.5.1	Calorimetria diferencial de Varrimento.....	42
3.5.2	Espectroscopia de Relaxação Dielétrica	45
3.6	Comparação entre o sistema livre e sistemas confinados	48
4	CONCLUSÕES.....	51
5	BIBLIOGRAFIA.....	53

Índice de Figuras

Figura 1.1. Representação esquemática da variação de volume V ou entalpia H com a temperatura para um líquido que pode cristalizar (T_m) ou vitrificar, dependendo da velocidade de arrefecimento ($v_a < v_b$) às temperaturas de transição T_{ga} e T_{gb} , respectivamente. Adaptado de [20].	5
Figura 1.2. Representação esquemática da variação do calor específico através da transição vítrea, indicando os vários parâmetros que devem ser usados para expressar o comportamento de transição vítrea, onde T_b representa o início da transição vítrea, T_1 é a temperatura de onset, T_2 é a temperatura de <i>end-set</i> e T_e é o final da transição vítrea. Adaptado de [22].	6
Figura 1.3. Possível caminho de síntese para SBA-15. Adaptado de [25].	7
Figura 1.4. Representação esquemática para o aumento da região de cooperatividade com a diminuição da temperatura. Adaptado de [34].	9
Figura 1.5. Dependência da frequência da permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'').	11
Figura 3.1. Esquema do tratamento térmico a que foi submetida a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ na análise por DSC.	17
Figura 3.2. Termogramas obtidos para $[C_2OHmim][Ibu]$ livre (1º aquecimento indicado a preto).	18
Figura 3.3. Termograma obtido para $[C_2OHmim][Ibu]$ (ciclo de 2º arrefecimento e 2º aquecimento) após remoção de água.	19
Figura 3.4. Termograma para 3 ciclos de aquecimento e arrefecimento da amostra seca de $[C_2OHmim][Ibu]$.	20
Figura 3.5. Esquema do tratamento térmico aplicado à amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ para análise de remoção gradual de água por DSC.	21
Figura 3.6. Termograma obtido para remoção parcial de água de $[C_2OHmim][Ibu]$. (b) Evolução da temperatura de transição vítrea com a remoção de água para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$	22
Figura 3.7. Esquema do tratamento térmico aplicado à amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ nas medidas de relaxação dielétrica.	25
Figura 3.8. (a) Espectros da parte real da condutividade complexa (σ') para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ hidratada no intervalo em que a equação de Jonscher foi aplicada entre 205 e 251 K de 2 em 2 K. (b) Normalização da condutividade real para a $[C_2OHmim][Ibu]$ hidratada no intervalo em que a equação de Jonscher foi aplicada.	26
Figura 3.9. Espectros da parte real da condutividade da amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ para as temperaturas de 233 K (círculos abertos) e 223 K (quadrados abertos). As linhas contínuas	

representam o ajuste pela equação de Jonscher; as setas verticais e horizontais indicam, respectivamente, os valores de frequência de <i>crossover</i> e de condutividade dc.	27
Figura 3.10. Dependência da temperatura da condutividade dc da amostra de [C ₂ OHmim][Ibu] com e sem água e respectivos ajuste utilizando a equação 3.3.	28
Figura 3.11. (a) Coeficiente de difusão, D, e (b) mobilidade dos portadores de carga, μ , para a amostra de [C ₂ OHmim][Ibu] com e sem água.	29
Figura 3.12. Curvas termogravimétricas obtidas em aquecimento a 10 K/min para o [C ₂ OHmim][Ibu] livre, [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm), [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 5,6 nm, SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (5,6 nm).	31
Figura 3.13. Derivada da perda de massa em função da temperatura vs temperatura para (a) [C ₂ OHmim][Ibu], [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (4,5 nm) e (b) [C ₂ OHmim][Ibu], [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (5,6 nm) e SBA-15 (5,6 nm).	33
Figura 3.14. Espectro do [C ₂ OHmim][Ibu] impregnado nas matrizes de SBA-15 comparado com o espectro de SBA-15 e do [C ₂ OHmim][Ibu] livre. As bandas assinaladas de 1 a 5 são características de grupos presentes no [C ₂ OHmim][Ibu] (ver texto) e que não são detectadas na matriz de SBA-15.	35
Figura 3.15. Termograma de SBA-15 (4,5 nm) para ilustrar a saída de água nas matrizes activadas mas não impregnadas; após a remoção de água no 1º ciclo de aquecimento, o termograma não apresenta qualquer evento térmico.	36
Figura 3.16. Termograma obtido com velocidade de arrefecimento de 20 K/min e aquecimento de 10 K/min da amostra de [C ₂ OHmim][Ibu] confinada em SBA-15 (4,5 nm) sem lavagem prévio.	37
Figura 3.17. (a) Espectros da parte real da condutividade complexa (σ') para a amostra de [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) com água no intervalo em que a equação de Jonscher foi aplicada, entre 209 a 273 K de 2 em 2 K. (b) Normalização da condutividade real para o [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) com água no intervalo em que a equação de Jonscher foi aplicada.	39
Figura 3.18. Dependência da temperatura da condutividade dc da amostra de [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) com e sem água e respectivos ajustes.	40
Figura 3.19. (a) Coeficiente de difusão. (b) Mobilidade dos portadores de carga para a amostra de [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) com e sem água.	41
Figura 3.20. (a) Transição vítrea no 1º e 2º aquecimento e (b) Cristalização e fusão durante o 3º Aquecimento do [C ₂ OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (5,6 nm) sem lavagem.	43
Figura 3.21. Dependência da temperatura da condutividade dc da amostra de [C ₂ OHmim][Ibu] confinada em SBA-15 (5,6 nm) com e sem água e respectivos ajustes.	46

Figura 3.22. (a) Coeficiente de difusão, D , e (b) mobilidade dos portadores de carga, μ , para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em SBA-15 (5,6 nm) com e sem água.	47
Figura 3.23. Comparação de $\log(\sigma_{dc})$ em função do inverso da temperatura para o $[C_2OHmim][Ibu]$ com água e sem água e $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (5,6 nm), com e sem água.	48
Figura 3.24. Comparação de (a) Coeficiente de difusão e (b) mobilidade dos portadores de carga para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ com e sem água e para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (5,6 nm) com e sem água.	50

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Propriedades das sílicas de SBA-15.	14
Tabela 3.1. Temperaturas da transição vítrea ($T_{g-onset}$), variação da capacidade calorífica (ΔC_p), temperaturas de cristalização e fusão medidas à temperatura do pico (T_c , T_m) e entalpias de cristalização e fusão (ΔH_c , ΔH_m) obtidas para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ livre durante os aquecimentos programados a 10 K/min para os ciclos indicados.	20
Tabela 3.2. Evolução da transição vítrea com a temperatura final de aquecimento a que a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ é sujeita.	24
Tabela 3.3. Fracção mássica de água estimada pelo valor de perda de massa a 400 K para os materiais estudados por TGA e temperatura de máximo d saída de água.....	34
Tabela 3.4. Comparação das transições de fase de $[C_2OHmim][Ibu]$ livre, $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) e $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em SBA-15 (5,6 nm); para os materiais no estado seco.....	45

Lista de símbolos e abreviaturas

[C ₂ OHmim][Ibu]	Ibuprofenato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio
IL	Líquido iónico
SBA-15 (4,5 nm)	Sílica mesoporosa de diâmetro de poro de 4,5 nm
SBA-15 (5,6 nm)	Sílica mesoporosa de diâmetro de poro de 5,6 nm
T	Temperatura
T _m	Temperatura de fusão
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea
f	Frequência
T ₀	Temperatura de Vogel
E _a	Energia de activação
ξ	Comprimento de cooperatividade
t	Tempo
ω	Frequência angular
ϵ^*	Permitividade dieléctrica (função dieléctrica complexa)
P	Polarização
ϵ'	Parte real da permitividade dieléctrica
ϵ''	Parte imaginária da permitividade dieléctrica
σ^*	Condutividade complexa
σ'	Parte real da condutividade complexa
σ''	Parte imaginária da condutividade complexa
f_{cross}	Frequência de <i>cross-over</i>
σ_{dc}	Condutividade <i>direct-current</i>
D	Coefficiente de difusão
μ	Mobilidade dos portadores de carga
ΔH_m	Entalpia de fusão

ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔC_p	Variação do calor específico
VFT	Vogel-Fulcher-Tammann
CCR	Região de rearranjo cooperativo
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Teller
B.J.H.	Barrett-Joyner-Halenda
DRS	Espectroscopia de Relaxação Dielétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
TGA	Análise Termogravimétrica

1 Introdução

O principal objectivo deste trabalho foi a preservação num estado de mobilidade elevada de um material com actividade terapêutica, visando a concepção de um sistema com potencial aplicação como dispositivo de libertação controlada de drogas. Motivados pela evidência de que o comportamento dinâmico de um material confinado a dimensões da ordem dos nanometro pode ser substancialmente diferente do material no estado livre [1], [2], utilizou-se como estratégia a impregnação em matrizes de sílica mesoporosa.

Como material alvo, foi seleccionado um líquido iónico intrinsecamente combinado com um ingrediente farmacêuticamente ativo (API) derivado do ibuprofeno: ibuprofenato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio, designado por $[C_2OHmim][Ibu]$. Como matrizes nano-estruturadas foram sintetizadas duas sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 com tamanho de poro controlado (4,5 e 5,6 nm). A impregnação por forma a tentar suprimir a cristalização e manter, assim, o material no estado amorfo.

O estudo foi antecedido pela caracterização térmica e dieléctrica do $[C_2OHmim][Ibu]$ livre, e posteriormente foi feito o estudo do material confinado. As principais técnicas utilizadas foram a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e a Espectroscopia de Relaxação Dieléctrica (DRS).

1.1 Sais Farmacêuticos

A formação de sais é a forma mais comum e o método mais eficiente de aumentar a solubilidade e a velocidade de dissolução de drogas ácidas ou básicas [3], sendo que aproximadamente 50% de todas as drogas são administradas sob esta forma. Ao combinar moléculas de droga básica ou ácida com contra-íões, são criadas novas versões de sal das drogas. Algumas propriedades físico-químicas e biofarmacêuticas destas podem ser alteradas, podendo oferecer vantagens sobre as correspondentes drogas livres em termos de pontos de ebulição (estabilidade térmica), cristalinidade, higroscopia e solubilidade (biodisponibilidade): aspectos de uma particular importância do ponto de vista farmacêutico.

1.2 Líquidos Iónicos

Líquidos iónicos (ILs) são sais orgânicos com um baixo ponto de fusão, geralmente abaixo de 373 K. As principais vantagens dos líquidos iónicos em comparação com os solventes orgânicos moleculares comuns são a sua pressão de vapor negligenciável, ausência de inflamabilidade, bem como o facto de a partir de desenho apropriado as suas propriedades físicas e químicas poderem ser ajustadas para aplicações específicas, devido a um grande número de possibilidades de combinação de catião-anião. Esta possibilidade permite otimizar aspectos estruturais como propriedades de solvatação, viscosidade, condutividade e estabilidade térmica e electroquímica [4]. Uma das propriedades

importantes dos ILs é a sua tendência para formar fundidos sobrearrefecidos e estruturas vítreas a baixas temperaturas. Ao longo dos anos estes sais inovadores têm sido avaliados extensivamente pela sua vasta gama de aplicações incluindo libertação de fármacos e como ingredientes farmacêuticamente activos, solventes para processamento verde de biomoléculas de outra forma insolúveis, novos electrólitos para aplicações energéticas como baterias, células de combustível e células fotoelectroquímicas solares, etc [5].

1.3 Líquidos iónicos como fármacos

Por forma a resolver os problemas associados com a forma sólida dos fármacos convencionais, incluindo conversão polimórfica, baixa solubilidade, baixa biodisponibilidade, e a tendência das formas amorfas para cristalizar espontaneamente, fármacos na forma de ILs têm suscitado grande interesse [6]. Existem numerosos exemplos na literatura onde compostos farmacêuticamente activos são sais de um ião activo em combinação com um contra-ião relativamente simples e inerte. O par iónico combinado possui propriedades que são similares aos compostos classificados como líquidos iónicos. Por outro lado, uma droga adequada pode ser combinada com uma segunda substância activa por formação de sal para originar um composto do tipo líquido iónico. Após dissolução, tal droga de combinação molecular vai se dissociar nos fluidos corporais, nos quais os componentes catiónico e aniónico seguem a sua cinética e vias metabólicas independentes [4].

O imidazol é um composto aromático heterocíclico de estrutura de anel de cinco membros di-insaturado, composto por três átomos de carbono e dois de azoto em posições não-adjacentes. Está presente em muitas moléculas biológicas importantes e têm numerosas utilizações em fármacos, retardadores de fogo, fotografia, electrónica, síntese de sais de imidazólio e inibidores de corrosão. Em princípio, todos os líquidos têm a capacidade de formar estruturas vítreas, se arrefecidos a uma velocidade suficientemente elevada por forma a evitar a cristalização [7].

1.4 Estado vítreo e mobilidade molecular

Um dos mais importantes desafios técnicos a ultrapassar no desenvolvimento de produtos farmacêuticos comerciais é garantir uma estabilidade prolongada durante o tempo de armazenamento. Este desafio é aumentado quando se pretende estabilizar o material no estado amorfo, uma vez que é menos estável que a fase cristalina [8]. O interesse nos compostos farmacêuticos amorfos advém do facto de apresentarem maior solubilidade, e acelerada dissolução e biodisponibilidade, quando comparados com o material cristalino ordenado, resultando numa actividade terapêutica melhorada.

Desta forma é desejável a preparação de sistemas amorfos. No entanto, existem algumas dificuldades relacionadas com o seu uso. Materiais amorfos são termodinamicamente instáveis e tenderão a reverter à forma cristalina, sendo a taxa de cristalização muito maior acima da temperatura de transição vítrea (T_g). [9].

Neste contexto, a impregnação do material farmacêuticamente ativo numa matriz nanoestruturada, surge como estratégia de estabilizar o material no estado vítreo amorfo ou sobrearrefecido, eventualmente suprimindo a cristalização, método adotado no presente trabalho.

1.5 Transformações de fase

Uma vez que o material testado no presente trabalho exhibe diferentes transformações de fase, nesta seção serão analisados os fenômenos de cristalização e transição vítrea.

A cristalização é uma consequência de um mecanismo de dois passos, nucleação e crescimento de cristais que dependem de factores tanto cinéticos como termodinâmicos; em relação a ambos os fenômenos a temperatura tem um papel duplo [10]. Por exemplo, a nucleação é termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas em que as moléculas no líquido se agregam, formando aglomerados estruturados. A formação de aglomerados líquidos densos metaestáveis [11] é tomada como um pré-requisito para a nucleação que irá ocorrer no interior das regiões densas, cuja existência foi demonstrada para a isomerase de glicose e em polietilenoglicol por microscopia laser confocal de varrimento de fluorescência. Por outro lado, a nucleação é cineticamente favorecida a temperaturas mais elevadas devido a uma diminuição da viscosidade. De fato, a temperaturas mais baixas, o volume dos aglomerados densos líquidos é menor e a concentração é mais elevada no interior causando um aumento na viscosidade, que leva a uma menor taxa de nucleação [11].

No que diz respeito à influência da temperatura sobre o crescimento de cristais, esta acelera a velocidade de cristalização com o aumento do sobre-arrefecimento (diminuição de temperatura abaixo do ponto de fusão, T_m). No entanto, a temperaturas muito baixas, ocorre um abrandamento da difusão diminuindo, assim, o crescimento do cristal [10]. Os tempos de vida de nucleação e crescimento de cristais têm um mínimo entre a temperatura de transição vítrea e a fusão, ocorrendo o mínimo da nucleação a temperaturas mais baixas, uma vez que é um processo mais local; o seu mecanismo é susceptível de prevalecer a temperaturas mais baixas do que o crescimento de cristais [12]. O deslocamento entre os dois mínimos depende do material [10], do crescimento do cristal e também da história térmica.

Por conseguinte, o surgir de cristalização é um resultado da interacção entre a nucleação e crescimento do cristal. Enquanto que o primeiro não pode ser seguido por calorimetria uma vez que os efeitos térmicos relacionados são inferiores ao limite de detecção de DSC, o crescimento de cristais é identificado num termograma por um pico exotérmico. É possível encontrar as condições em que a cristalização é evitada, por calorimetria com varrimento de temperatura ultra-rápida. Por exemplo, no caso do polímero poli(ϵ -caprolactona), foi observado que uma taxa de arrefecimento de 500 K/s evita a cristalização, mas apenas uma taxa de arrefecimento de 7000 K/s suprime a nucleação [12]. Além disso, a cristalização pode depender também da composição, em particular, no contexto do presente

trabalho, da quantidade de água. Para alguns líquidos iônicos a cristalização só é observada após remoção parcial de água. Tal será analisado em mais detalhe para o material em estudo neste trabalho.

Como mencionado atrás, mediante um arrefecimento a partir de altas temperaturas, um líquido pode cristalizar a uma temperatura inferior à temperatura de fusão, T_m . No entanto, podem ser encontradas condições em que o líquido consegue ser arrefecido a temperatura inferior a T_m sem cristalizar, entrando num estado designado por líquido sobrearrefecido [13] (ver figura 1.1). De fato, no arrefecimento o movimento molecular é abrandado e se o material for arrefecido de uma forma suficientemente rápida a cristalização pode ser evitada [13], [14]. Se a temperatura continuar a diminuir, a dada altura as moléculas não conseguem rearranjos significativos e o líquido vitrifica, surgindo a sua estrutura “congelada” na escala de tempo laboratorial e fica imobilizado num estado com desordem estrutural similar à do líquido, sendo designado por líquido formador de vidro. A vitrificação (ver figura 1.1) não corresponde a uma verdadeira transição de fase, uma vez que não envolve variações descontínuas de qualquer propriedade física. É antes um fenómeno cinético, estando o material vítreo fora do equilíbrio, sem ordem de longo alcance. Estando fora do equilíbrio, a taxa de variação do volume ou entalpia em relação à temperatura diminui de forma abrupta mas contínua para um valor comparável ao observado para um sólido cristalino. No caso da cristalização, esta transição de fase de primeira-ordem resulta geralmente numa diminuição descontínua do volume específico (ou entalpia).

O fato do material, no estado vítreo, se encontrar fora do equilíbrio, pode resultar numa variação das suas propriedades ao longo do tempo, se este for mantido a uma temperatura inferior mas próxima de T_g . A este fenómeno, de evolução das propriedades do vidro no sentido do estado cristalino estável, dá-se o nome de envelhecimento físico, sendo relevante no contexto da indústria farmacêutica, em particular no que respeita às condições de armazenamento, nomeadamente no estabelecimento de uma temperatura abaixo da qual as propriedades do material amorfo permaneçam inalteradas [15].

Apesar desta transição ocorrer ao longo de um intervalo de temperatura, uma definição de temperatura de transição vítrea, T_g , pode ser dada pela intersecção das porções vítrea e de líquido da curva do volume ou entalpia vs temperatura, a qual ocorre geralmente por volta de $2T_m/3$. A T_g pode também ser definida como a temperatura à qual o tempo característico de relaxação molecular se torna da ordem dos 100 segundos ou à qual a viscosidade atinge um valor de 10^{13} Poise [16].

A T_g diminui com o decréscimo da velocidade de arrefecimento [17]; o que significa que quanto mais lento é o arrefecimento, maior é o tempo disponível para reajustamento configuracional a cada temperatura e, portanto, mais baixa é a temperatura que o líquido pode atingir antes de sair fora do equilíbrio metaestável do estado líquido sobrearrefecido. A dependência da T_g da velocidade de arrefecimento é, ainda assim, fraca (T_g varia de 3-5 K quando a velocidade de arrefecimento varia uma

ordem de grandeza) [18], e o intervalo de transformação é mais ou menos estreito (dependendo do material), de modo que a T_g é uma importante característica do material.

Uma outra importante consideração com respeito à transição vítrea de materiais amorfos é o efeito da presença de materiais adicionais, particularmente água, no valor de T_g . Em termos de sistemas farmacêuticos, é bem reconhecido que níveis residuais de água podem ser um importante factor na determinação de estabilidade química e propriedades mecânicas. Contudo, a água vai ter também um efeito profundo na transição vítrea de fármacos amorfos, actuando como plasticizante ao aumentar o volume livre do material, levando portanto ao decréscimo da T_g [9]; o mesmo efeito foi já reportado para líquidos iónicos [19].

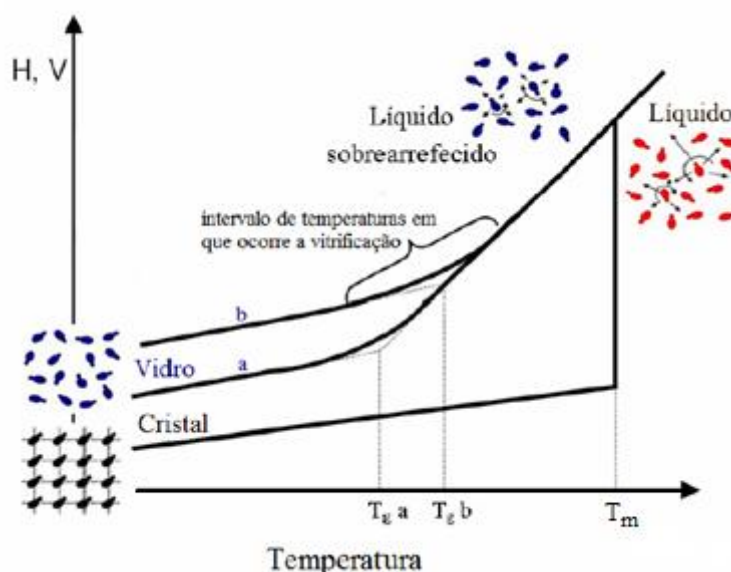


Figura 1.1. Representação esquemática da variação de volume V ou entalpia H com a temperatura para um líquido que pode cristalizar (T_m) ou vitrificar, dependendo da velocidade de arrefecimento ($v_a < v_b$) às temperaturas de transição T_{ga} e T_{gb} , respectivamente. Adaptado de [20].

1.6 Determinação da T_g por Calorimetria Diferencial de Varrimento

Uma vez que a transição vítrea está associada à variação da mobilidade molecular, a transição vai consequentemente afectar muitas das características físicas do material, como referido anteriormente. É portanto possível detectar a transição vítrea pela variação no volume/densidade, calor específico, viscoelasticidade, permitividade eléctrica e índice de refração[21].

A calorimetria diferencial de varrimento DSC é a técnica mais frequentemente usada para a medição do comportamento de transição vítrea. O método envolve o aquecimento e arrefecimento de uma amostra e uma referência e a medição da variação da temperatura entre elas e o subsequente cálculo do equivalente fluxo de calor, dado por:

$$\Delta Q = \frac{T_s - T_r}{R_T} \quad (1.1)$$

onde Q é o calor, R_T é a resistência térmica da célula e T_s e T_r são as temperaturas da amostra e da referência, respectivamente.

Essencialmente, DSC mede a diferença de calor específico aparente entre as duas células. Consequentemente, a transição vítrea é vista como um degrau na linha de base, a qual permite quer a identificação da temperatura quer, com uma calibração adequada, a quantificação do valor de ΔC_p .

A figura 1.2 mostra o esboço de uma resposta de transição vítrea típica medida por DSC, sendo a resposta expressa em termos da variação do calor específico ou do fluxo de calor. A transição vítrea é preferencialmente especificada como a temperatura à qual o calor específico está a meio entre o estado líquido e o estado vítreo. De forma adicional, pode ser usado o intervalo de transição vítrea ou o *onset* para caracterizar esta região. O início da transição é dado por T_b , enquanto o valor extrapolado de temperatura de *onset* é T_1 . Similarmente, o *end-point* extrapolado é T_2 e o final da transição é dado por T_e [9].

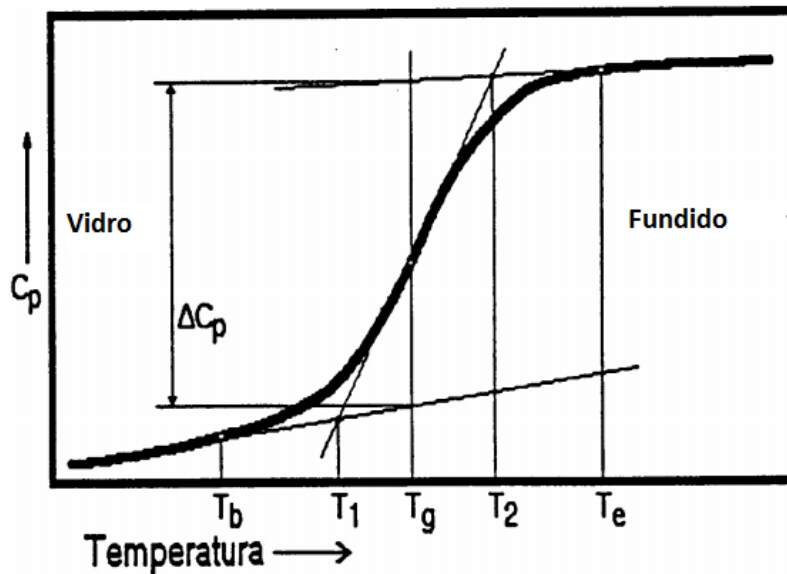


Figura 1.2. Representação esquemática da variação do calor específico através da transição vítrea, indicando os vários parâmetros que devem ser usados para expressar o comportamento de transição vítrea, onde T_b representa o início da transição vítrea, T_1 é a temperatura de onset, T_2 é a temperatura de *end-set* e T_e é o final da transição vítrea. Adaptado de [22].

Note-se que a temperatura de transição vítrea depende da velocidade de aquecimento e arrefecimento, como já mostrado na figura 1.1.

1.7 Sílica mesoporosa SBA-15

Materiais mesoporosos são materiais com um tamanho de poro compreendido entre 2 e 50 nm [23]. Estes materiais são de grande interesse devido à sua grande área superficial que os torna adequados ao uso como catalisadores, como *templates* para a síntese de nanopartículas, peneiros moleculares e sistemas para libertação de drogas. Estes materiais evidenciam arranjos ordenados de canais e cavidades de diferentes geometrias, confinados entre paredes de sílica.

A síntese destes materiais constitui grande interesse, uma vez que pequenas alterações no procedimento podem resultar em grandes alterações na morfologia, estrutura de poro e diâmetro de mesoporos.

A sílica mesoporosa SBA-15 (Santa Barbara Amorphous material No. 15) foi descoberta em 1998 por Zhao et al. [24]. Este material cativou o interesse de muitos investigadores pelas suas características, como o seu grande tamanho de poros (5 a 30 nm) e as suas paredes espessas que lhe conferem grande estabilidade térmica.

Existem quatro passos principais na preparação de SBA-15. O primeiro passo é a síntese da estrutura mesoporosa usando um copolímero em bloco e um precursor de sílica; neste estudo, P123 e TEOS (tetraetil ortosilicato), respectivamente. Os surfactantes (copolímero P123), baseados em poli(etileno glicol)-poli(propileno glicol)-poli(etileno glicol), são adicionados a uma solução acídica homogênea, contendo água destilada e ácido clorídrico. O copolímero P123 forma micelas esféricas na solução (ver Figura 1.3) e quando o precursor de sílica é adicionado, este hidrolisa e liga-se às micelas, formando uma rede de sílica que corresponde às paredes das partículas. Nesta altura as micelas tornam-se alongadas e tomam a forma de cilindros. O segundo passo é o tratamento hidrotérmico a uma temperatura superior à da etapa anterior. A filtração e a lavagem correspondem ao terceiro passo, onde se remove a solução acídica e parte do surfactante. A última etapa é a remoção do polímero ainda existente na estrutura da sílica mesoporosa e é realizada na calcinação. Um esquema do processo de formação é mostrado na figura 1.3.

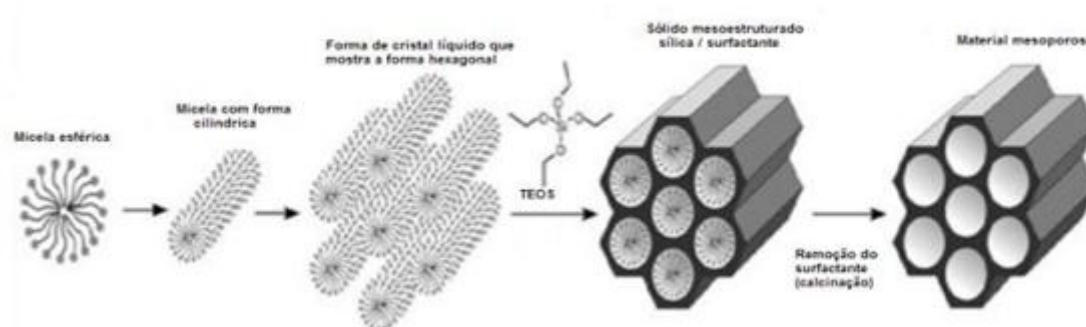


Figura 1.3. Possível caminho de síntese para SBA-15. Adaptado de [25].

Neste trabalho utilizaram-se como matrizes confinantes as do tipo SBA-15 devido o interesse despertado pelas suas propriedades físicas, tais como biocompatibilidade, estrutura em rede de poros ordenados, elevada área superficial, superfície contendo grupos silanol e elevada estabilidade mecânica e química [26], [27].

As condições de síntese para a preparação do SBA-15 foram realizadas com vista à obtenção de materiais com dois tamanhos de poro diferentes [28]. Desta forma, foram aplicadas diferentes temperaturas de banho durante a primeira etapa de preparação da sílica mesoporosa (301 e 313 K).

1.8 Dinâmica molecular em confinamento

Perto da sua temperatura de transição vítrea, os líquidos sobrearrefecidos podem exibir variações significativas da sua dinâmica se sujeitos a restrições geométricas na escala de 2 a 200 nm [29]. Estas restrições podem manifestar-se em deslocações significativas da T_g , equivalentes a tempos de relaxação que diferem em várias ordens de magnitude comparados com o líquido livre. Sob confinamento, a dinâmica molecular da relaxação estrutural pode ser mais rápida ou mais lenta, dependendo fortemente das propriedades físicas e químicas da interface, e do tamanho e dimensionalidade da topologia confinante.

Os efeitos de superfície resultam da interacção das moléculas confinadas com o sistema hospedeiro, a qual tem lugar na interface entre ambos, causando uma diminuição da dinâmica molecular em materiais que estabelecem pontes de hidrogénio. Existe, assim, a formação de uma camada de moléculas ligadas à superfície interior dos poros cuja mobilidade contrasta com as moléculas no centro dos poros. A formação dessa camada interfacial pode ser suprimida através da silanização dos materiais mesoporosos [30].

Os efeitos de confinamento têm origem na escala de dimensão inerente na qual as flutuações moleculares ocorrem. Estes efeitos são caracterizados por um aumento da dinâmica molecular com a diminuição das dimensões espaciais às quais o material se encontra confinado. Tal pode ser explicado na base na dimensão do movimento cooperativo das reorientações moleculares. De fato, a relaxação das moléculas não acontece independentemente umas das outras; o movimento de uma molécula particular depende em certa extensão do movimento das suas moléculas vizinhas [31]. A razão básica para a cooperatividade molecular é o facto de, quando a temperatura do material é baixa, o movimento molecular local não ser suficiente para manter a mobilidade molecular para um volume livre muito pequeno. Assim, o movimento de rearranjo de uma partícula é apenas possível se esta se move de forma coordenada com um certo número de partículas vizinhas. O modelo de Adam-Gibbs [32] assume a existência de “Regiões de Rearranjo Cooperativo (CRR)” que controlam a dinâmica molecular na aproximação de T_g . Estas CRR são definidas como sendo o menor volume que pode variar a sua configuração independentemente das regiões vizinhas, definido como ξ^3 , onde ξ é a escala de comprimento de cooperatividade [33]. O abrandamento da mobilidade molecular em formadores de

vidro está conceptualmente ligado com o aumento da cooperatividade. As variações no tempo de relaxação na região de transição vítrea podem ser interpretadas como uma variação na escala de comprimento ξ , dos movimentos segmentais que estão a aumentar à medida que a temperatura diminui na aproximação a T_g . A temperaturas muito superiores a T_g , o tamanho da CRR é menor que a extensão das restrições impostas pelas dimensões do poro e portanto não existe diferença entre a mobilidade das moléculas livre e confinadas. Com a diminuição da temperatura, a distância de cooperatividade aumenta, até se tornar limitada pelo diâmetro do poro, que no extremo pode resultar na supressão da própria transição vítrea. Por outro lado, devido ao crescimento não impedido de ξ no líquido livre, a sua dinâmica reorientacional é cada vez mais retardada comparada com a do líquido confinado para a mesma temperatura.

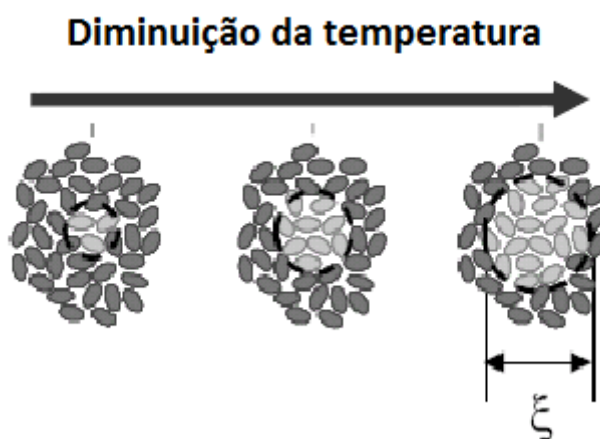


Figura 1.4. Representação esquemática para o aumento da região de cooperatividade com a diminuição da temperatura. Adaptado de [34].

Deste modo, em sistemas formadores de vidro impregnados em geometrias da ordem dos nanómetro, pode observar-se simultaneamente um aumento da mobilidade devido a efeitos de confinamento ou uma diminuição da dinâmica molecular devido a efeitos de superfície[30]. Este contrabalanço depende do tipo de moléculas confinadas, das propriedades das superfícies e da arquitectura das moléculas com respeito às paredes. Assim, podem observar-se duas famílias de dinâmica diferente como reportado para o fármaco ibuprofeno [2], [33] e o cristal líquido E7 [36] confinados no mesmo tipo de matriz de sílica mesoporosa. A alteração da mobilidade pode manifestar-se calorimetricamente numa variação da transição vítrea, para temperaturas inferiores se o sistema confinado for mais móvel ou para temperaturas superiores se a dinâmica for retardada.

1.9 Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS)

A espectroscopia de relaxação dielétrica é um método comumente usado no estudo do movimento molecular, sendo uma ferramenta ideal para o estudo da dinâmica associada à transição vítrea e o transporte de carga. Como mencionado anteriormente na seção 1.5, um líquido ao evitar a cristalização e sobrearrefecendo, sofre um contínuo abrandamento da dinâmica molecular, o que permite que os tempos de relaxação característicos possam ser sondados na vasta janela de frequências da espectroscopia dielétrica. Enquanto no estado líquido os tempos característicos de mobilidade molecular são da ordem de picosegundos (10^{-12} s), na região da transição vítrea estes são na ordem dos 100 segundos, o que implica uma variação de ~ 14 décadas [37]. Desta forma as técnicas empregues para o estudo de mobilidade deverão ter uma janela de tempo ou frequência o mais larga possível de forma a abranger a resposta molecular no regime de líquido sobrearrefecido até à transição vítrea.

A técnica de Espectroscopia de Relaxação Dielétrica aplica um campo eléctrico oscilante a uma amostra não condutora, designada por dielétrico, que é colocada entre dois eléctrodos. A resposta a este estímulo traduz-se numa polarização, que contém componentes induzidas instantaneamente (resposta que se localiza no domínio das espectroscopias ópticas) e a polarização orientacional ou relaxação dipolar devido a movimentos de reorientação de dipolos moleculares de acordo com a direcção do campo eléctrico, que se estabelece de forma não instantânea. Assim, a existência de momento dipolar permanente é um pré-requisito da técnica. A relação entre o estímulo – o campo eléctrico – e a resposta – a polarização – é estabelecida através da constante dielétrica complexa $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$, (onde ω é a frequência angular) cuja parte real se relaciona com a energia armazenada pelo material e a parte imaginária, com a energia dissipada. O formalismo matemático recorre aos números complexos como forma de expressar o desfasamento entre o estímulo e a resposta, i.e, a relaxação que consiste numa resposta atrasada a um estímulo variante. A figura 1.5 mostra a forma típica de ϵ' e ϵ'' em função da frequência do campo aplicado (Hz). A relaxação pode ser detectada como um pico na parte imaginária ou uma inflexão na curva da função de permissividade real. O tempo de relaxação das flutuações dos dipolos é dado por $\tau = 1/(2\pi f_{\max})$, onde f_{\max} é a frequência no máximo de ϵ'' [38].

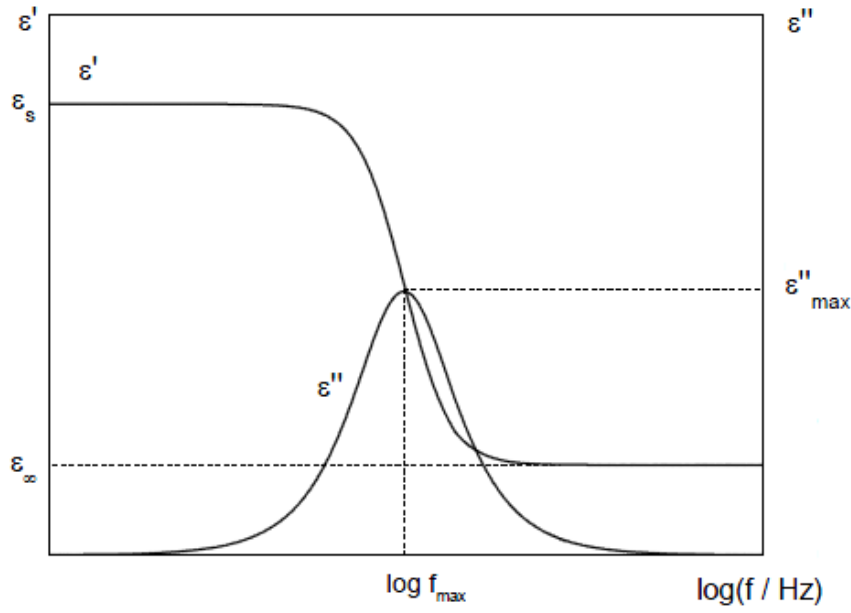


Figura 1.5. Dependência da frequência da permitividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'').

Para a resposta dielétrica contribuem ainda a condutividade devido ao movimento translacional de portadores de carga e a polarização interfacial $P = (\epsilon^* - 1) \epsilon_0 E$ (onde E é o campo eléctrico). Esta polarização é a situação em que ocorre bloqueio de cargas em interfaces (quando a interface é entre o material e o eléctrodo esta polarização designa-se por polarização de eléctrodo).

Nos materiais em estudo, a relaxação dipolar é submergida pela elevada condutividade e polarização de eléctrodo, de forma que o tratamento de dados para extracção de propriedades de transporte é facilitado através da condutividade complexa, $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i \sigma''(\omega)$, onde σ' e σ'' correspondem à parte real e imaginária da condutividade, respectivamente. A condutividade complexa relaciona-se com $\epsilon^*(\omega)$ através da relação: $\sigma^*(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega)$, onde ϵ_0 é a permitividade do vácuo.

A componente real da condutividade complexa na sua dependência com a frequência apresenta um perfil comum para uma variedade de materiais, exibindo um patamar na região das baixas frequências que transita para uma região onde aumenta significativamente com o aumento de frequência. Este perfil das curvas de condutividade real em função da frequência pode ser simulado recorrendo a equação proposta por Jonscher [39]:

$$\sigma'(f) = \sigma_{dc} \left(1 + \frac{f}{f_{cross}} \right)^s \quad (1.2)$$

onde σ_{dc} corresponde à condutividade na região onde a condutividade não varia com a frequência do campo aplicado (patamar), f é a frequência do campo eléctrico aplicado e f_{cross} é a frequência de

crossover, região de transição onde a condutividade passa a ser fortemente dependente da frequência e s é um parâmetro dependente do material; geralmente $0.5 \leq s \leq 1$.

A partir dos parâmetros retirados do ajuste com a equação de Jonscher (equação 1.2) é possível estimar o coeficiente de difusão e a mobilidade dos portadores de carga utilizando as equações de Einstein e Einstein-Smoluchowski:

$$\sigma_{dc} = n \cdot q \cdot \mu \quad (1.3)$$

$$\sigma_{dc} = \frac{nq^2}{K_B T} D = \frac{nq^2}{K_B T} \frac{\lambda^2 \omega_c}{2} \Rightarrow D = \frac{\lambda^2 \omega_{cross}}{2} \quad (1.4)$$

onde μ é a mobilidade dos ortadores de carga, q a carga do electrão ($q = 1,602 \times 10^{-19}$ C), K_B a constante de Boltzmann ($K_B = 1,3806 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹), n a densidade do número de transportadores de carga, D o coeficiente de difusão e λ^2 o quadrado do percurso médio de um salto de transportador de carga, por vezes assumido [40], [41] como comparável ao diâmetro de Pauling (0.2 nm) [42]; $\omega_{cross} = 2\pi f_{cross}$.

Para estimar a mobilidade dos transportadores de carga considerando a condutividade dc e, através da equação de Nernst-Einstein, tem-se:

$$\mu = \frac{q \cdot D}{K_B \cdot T} \quad (1.5)$$

As equações 1.2 a 1.5 serão utilizadas para tratamento de dados de espectroscopia dieléctrica de forma a extrair as propriedades de transporte do [C₂OHmim][Ibu] nas formas livre e confinada.

2 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos usados nos diferentes estudos. É também aqui apresentada a síntese do ibuprofenato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio, bem como a síntese e caracterização das matrizes de sílica SBA-15 e a descrição do método utilizado na impregnação.

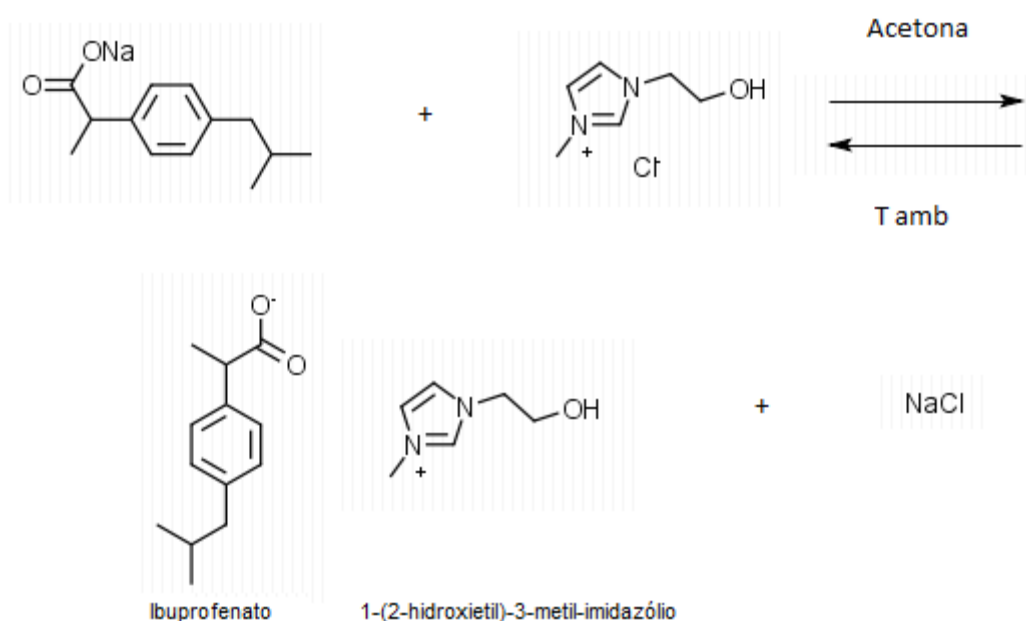
2.1 [C₂OHmim][Ibu]

A síntese do líquido iónico ibuprofenato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio, [C₂OHmim][Ibu], foi realizada pelo grupo de fotoquímica do departamento de Química da FCT-UNL, de acordo com o procedimento resumidamente descrito a seguir.

A síntese foi iniciada a partir de uma reacção de dupla troca (ver esquema 1). O catião e o anião em forma de sais, cloreto de 1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio e ibuprofenato de sódio, foram dissolvidos em acetona à temperatura ambiente. O produto final foi levado à linha de vácuo para remoção do solvente.

O produto foi redissolvido em acetona para precipitar o sal inorgânico (NaCl). Seguidamente, o sal foi filtrado e o solvente evaporado para se obter o composto livre.

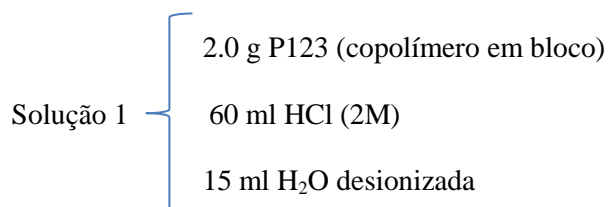
A estrutura e pureza do líquido iónico foram confirmadas por ressonância magnética nuclear.



Esquema 1 Síntese do ibuprofenato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio (De acordo com método desenvolvido pelo Professor Luís Branco, grupo de Fotoquímica, FCT-UNL).

2.2 Síntese de SBA-15

Duas matrizes do tipo SBA-15 de diferente tamanho de poro foram sintetizadas, recorrendo-se para tal a diferentes temperaturas do banho de óleo no método de síntese descrito por Benamor et al. [28], e mostrado em seguida.



1. Agitação da solução 1 até à dissolução (em copo de plástico) e ficar sem espuma, durante 1 hora;
2. Transferência para erlenmeyer e adição de 4,4 g TEOS (tetraetil ortosilicato) gota a gota;
3. Agitação em banho de óleo a 301 K e 313 K, durante 24 horas;
4. Transferência para Autoclave a 373 K, durante 24 horas;
5. Filtração a vácuo e lavagem com água desionizada até o desaparecimento da espuma; confirma-se remoção d HCl através de medição de pH;
6. Secagem ao ar;
7. Calcinação a 773 K em ar, durante 5 horas com rampa de aquecimento de 10K/minuto.

2.3 Caracterização de SBA-15

As matrizes de sílica nanoestruturada foram caracterizadas por análise de isotérmicas de adsorção de azoto, efectuadas à temperatura do azoto líquido, usando um analisador 2010 V1.01B Micrometrics. As amostras foram desgasificadas a 373 K, sob vácuo, durante 24 horas antes das medições. As áreas de superfície foram calculadas usando o método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). A distribuição do tamanho de poros foi avaliada usando o método de Barrett, Joyner and Halenda (B.J.H.). As propriedades texturais das amostras são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Propriedades das sílicas de SBA-15.

Amostra	Area B.E.T. [m ² .g ⁻¹]	Diâmetro de poro [nm]	Volume de poro [cm ³ .g ⁻¹]
SBA-15 (T _{banho} = 301 K)	1017,30	4,48	1,06
SBA-15 (T _{banho} = 313 K)	929,90	5,62	1,26

A matriz de sílica preparada com temperatura de banho de 301 K será designada por SBA-15 (4,5 nm), enquanto que a preparada com temperatura de banho de 313 K será designada por SBA-15 (5,6 nm).

2.4 Protocolo de impregnação

Vários métodos de impregnação foram testados no decorrer do trabalho. O método descrito abaixo, incluindo uma etapa prévia de activação da sílica, revelou-se o mais eficaz. Esta etapa pretende limpar os poros da sílica de moléculas de água e outras impurezas que possam estar no interior dos seus poros e consiste em submeter a sílica a um tratamento em forno de vácuo (10^{-4} mbar), a uma temperatura de 423 K durante 8 horas. Após arrefecimento até 313 K, permanecendo a matriz no interior do forno sob vácuo durante 4 horas, foram impregnadas as duas sílicas mesoporosas de tamanho de poro diferente. Os métodos de confinamento que incluíam etapa de lavagem da matriz após a impregnação, com vista à remoção do líquido iónico que eventualmente não entrou nos poros, mostraram-se ineficientes pois todos os solventes usados para tal efeito (metanol e acetona) removeram a totalidade do material confinado; deste modo apenas se descrevem os passos que conduziram a uma impregnação efetiva.

A impregnação foi realizada consoante o seguinte procedimento:

- Pesagem de 0,100 g de SBA-15 (4,5 nm) (Diâmetro de poro = 4,47933 nm; volume de poro = 1,05622 cm³/g) e 0,100 g de SBA-15 (5,6 nm) (Diâmetro de poro = 5,61989 nm; volume de poro = 1,258510 cm³/g);
- Pesagem de 0,165 g de [C₂OHmim][Ibu] para confinamento em SBA-15 (4,5 nm) e 0,196 g de [C₂OHmim][Ibu] para confinamento em SBA-15 (5,6 nm) (excesso de 20 %, considerando a densidade do [C₂OHmim][Ibu] de ~1,3 g.cm⁻³);
- Dissolução das duas porções de [C₂OHmim][Ibu] em 2,5 ml de metanol e adição de SBA-15 (4,5 nm)/SBA-15 (5,6 nm);
- Manutenção em agitação durante a noite;
- Evaporação do solvente no rotavapor;
- Manutenção do SBA-15 (4,5 nm) + [C₂OHmim][Ibu]/SBA-15 (5,6 nm) + [C₂OHmim][Ibu] em linha de vácuo durante a noite (~20 horas), à temperatura ambiente.

2.5 Técnicas de caracterização

2.5.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

As medições de Calorimetria diferencial de varrimento foram efectuadas num aparelho DSC Q2000 da TA Instruments com um sistema de arrefecimento RCS 90 e um sistema de arrefecimento LNCS que cobriram um intervalo de temperaturas de 183 a 423 K e de 153 a 473 K, respectivamente. As amostras de aproximadamente 4 mg foram colocadas numa cápsula hermética de alumínio com tampa

furada (Tzero Pan), de forma a promover a saída de água das mesmas. Uma cápsula vazia foi usada como referência. As medidas foram realizadas sob atmosfera de azoto seco para o sistema RCS 90 e sob atmosfera de hélio para o sistema LNCS, com um fluxo de 50 mL.min⁻¹. A calibração de resistência e capacitância térmica é feita com discos de safira e a calibração da constante de entalpia é feita a partir da entalpia de fusão do índio.

A análise dos resultados foi feita com o *software* Universal Analysis 2000 da TA Instruments.

2.5.2 Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS)

As medições dielétricas foram efectuadas usando um analisador de impedância ALPHA-N da Novocontrol GmbH. O material a analisar é colocado entre dois eléctrodos de inox (o eléctrodo superior utilizado tem um diâmetro de 10 mm e o inferior tem um diâmetro de 20 mm) de um condensador paralelo, que é colocado na célula de medida BDS 1200 com dois espaçadores de sílica de 50 µm de espessura, que controlam a espessura da amostra. Esta célula é montada num crióstato BDS 1100 e exposta a um fluxo de gás aquecido que é evaporado a partir de azoto líquido mantido num Dewar. O controlo da temperatura é assegurado pelo Quatro Cryosystem e efectuado num intervalo de $\pm 0,5$ K. Todos estes módulos são fornecidos pela Novocontrol. A aquisição de dados e o controlo de temperatura é efectuado através do *software* WinDETA.

2.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As medições Termogravimétricas foram efectuadas num aparelho TGA 7 da Perkin-Elmer em atmosfera de azoto altamente puro com um fluxo de 20 mL.min⁻¹. A leitura de temperatura foi calibrada usando os pontos de Curie dos padrões níquel e alumel, enquanto a leitura de massa foi calibrada usando pesos de tara de balança fornecidos pela Perkin-Elmer.

A perda de massa devida à decomposição do líquido iónico é registada até temperaturas próximas dos 800 K, sendo que as matrizes de sílica se mantêm termicamente estáveis até à temperatura de 1073 K, à qual terminam os ensaios.

As medições de TGA foram realizadas no laboratório UMET da Universidade de Lille 1.

2.5.4 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho foi efectuada num ATI Mattson Génesis Series FTIRTM numa gama de 400 a 4000 cm⁻¹, adquiridos com 132 scans para cada amostra e com resolução 4 cm⁻¹. As amostras foram preparadas sob a forma pastilhas usando KBr numa proporção de ~20% (w/w) (material/KBr) e prensadas num pastilhador de IV com uma pressão aplicada de 5 ton (durante 5 min) numa prensa hidráulica.

3 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão descritos os resultados experimentais mais significativos referentes à caracterização térmica e dielétrica do $[C_2OHmim][Ibu]$ livre e confinado.

Primeiramente, a capacidade de cristalizar e amorfizar do $[C_2OHmim][Ibu]$ é estudada usando DSC e DRS. Em seguida, estratégias de confinamento em SBA-15 de diferentes tamanhos de poro (4,5 e 5,6 nm) são estudadas pelas mesmas técnicas por forma a provar a supressão de cristalização do $[C_2OHmim][Ibu]$.

TGA e ATR-FTIR são usados para comprovar a impregnação do $[C_2OHmim][Ibu]$ nas matrizes de SBA-15.

3.1 $[C_2OHmim][Ibu]$

3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento

O estudo das transições de fase do $[C_2OHmim][Ibu]$ livre foi realizada por DSC, com a amostra a ser submetida a um tratamento térmico que consistiu numa série de ciclos de arrefecimento/ aquecimento no intervalo de 183 a 423 K como esquematizado na Figura 3.1.

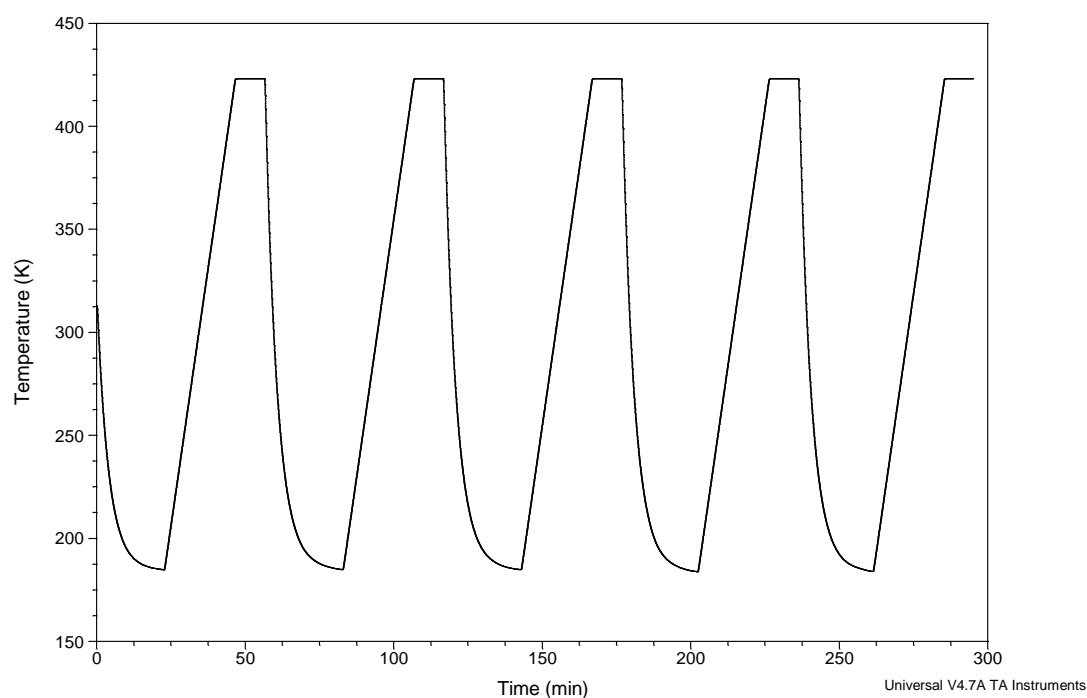


Figura 3.1. Esquema do tratamento térmico a que foi submetida a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ na análise por DSC.

Os arrefecimentos foram efectuados com o recurso à função *equilibrate*, a qual tem uma velocidade de aproximadamente 17 K/min até 223 K, e depois diminui significativamente; por outro lado, os aquecimentos foram programados a uma velocidade constante de 10 K/min. Em cada ciclo a amostra é mantida durante cinco minutos à temperatura de 183 K e durante dez minutos à temperatura de 423 K. Foi utilizada uma quantidade de [C₂OHmim][Ibu] na amostra de 3,8 mg.

Durante o 1º aquecimento efectuado, cujo termograma se encontra representado na Figura 3.2 (linha a preto), observa-se o sinal característica da transição vítrea (indicado pela seta vertical) caracterizado por uma temperatura de transição vítrea ($T_{g,onset}$) de 194,40 K e uma variação de capacidade calorífica ΔC_p de 0,9461 J/(g.K). Observa-se igualmente um pico endotérmico correspondente à evaporação da água presente na amostra, uma vez que o ensaio foi realizado com o recurso a cápsula com tampa furada.

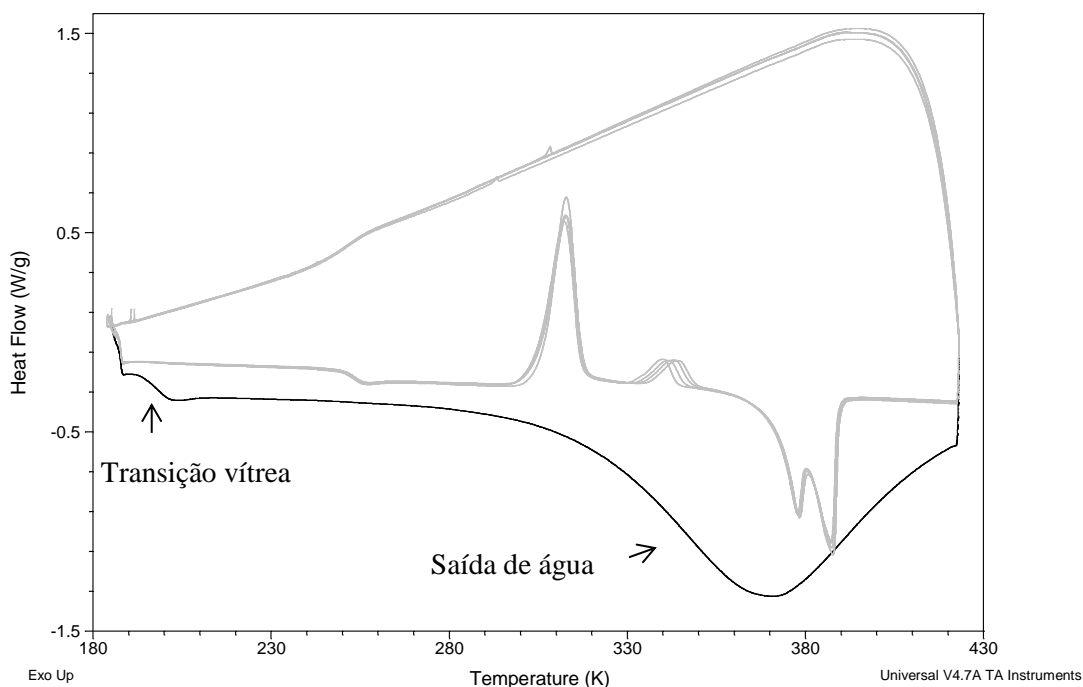


Figura 3.2. Termogramas obtidos para [C₂OHmim][Ibu] livre (1º aquecimento indicado a preto).

Pela diferença de massa da amostra antes e depois da remoção de água estimou-se a fracção mássica de água em aproximadamente 24% (w/w).

Durante o ciclo realizado posteriormente (Figura 3.3), no arrefecimento efectuado recorrendo à função *equilibrate*, é possível verificar uma variação no fluxo de calor a uma temperatura próxima de 253 K e que corresponde ao fenómeno de vitrificação da amostra já seca. No aquecimento que se seguiu, a transição vítrea ocorre para $T_{g,onset}$ de 249,95 K e com uma variação da capacidade calorífica de 0,4881 J/(g.K).

A variação significativa da temperatura de transição vítrea pode ser analisada de forma inversa, i.e, comparando o estado seco com o estado de partida contendo água: o valor de T_g da amostra seca (249,95 K) é superior em mais de 50 K relativamente à amostra contendo água (194,40 K). O valor muito inferior de T_g da amostra com água pode ser explicado pelo efeito plastificante da água, que incrementa o volume livre, diminui a força das interações intermoleculares e aumenta a mobilidade do composto.

Observam-se igualmente neste 2º aquecimento dois picos de cristalização, possivelmente relacionados com a existência de duas formas cristalinas distintas do material; as temperaturas de cristalização são de 312,77 K e de 340,32 K, e as entalpias de cristalização (ΔH_c) associadas são de 57,28 J/g e 8,19 J/g respectivamente.

São também visíveis dois picos de fusão, com temperaturas de fusão de 378,14 K e 387,57 K, que se sobrepõem num pequeno intervalo de temperaturas. A entalpia de fusão conjunta é de 80,91 J/g.

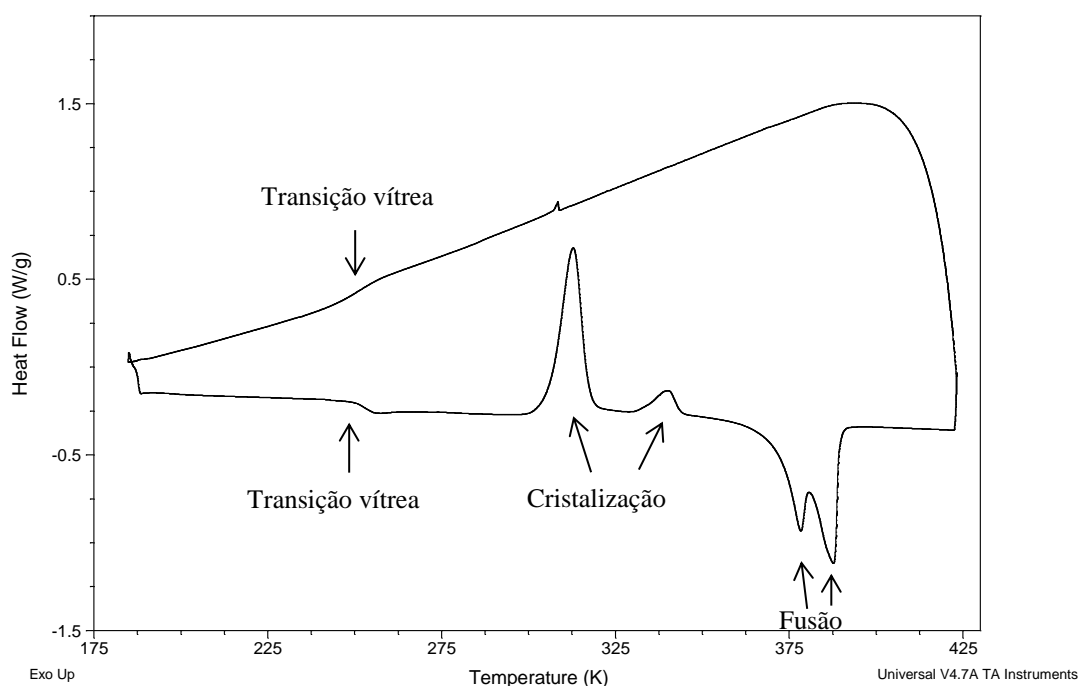


Figura 3.3. Termograma obtido para $[C_2OHmim][Ibu]$ (ciclo de 2º arrefecimento e 2º aquecimento) após remoção de água.

Nos três arrefecimentos e aquecimentos que foram realizados posteriormente (Figura 3.4) e mantendo as mesmas condições experimentais, as transições vítreas, cristalizações e fusões reportadas anteriormente repetiram-se com valores muito semelhantes.

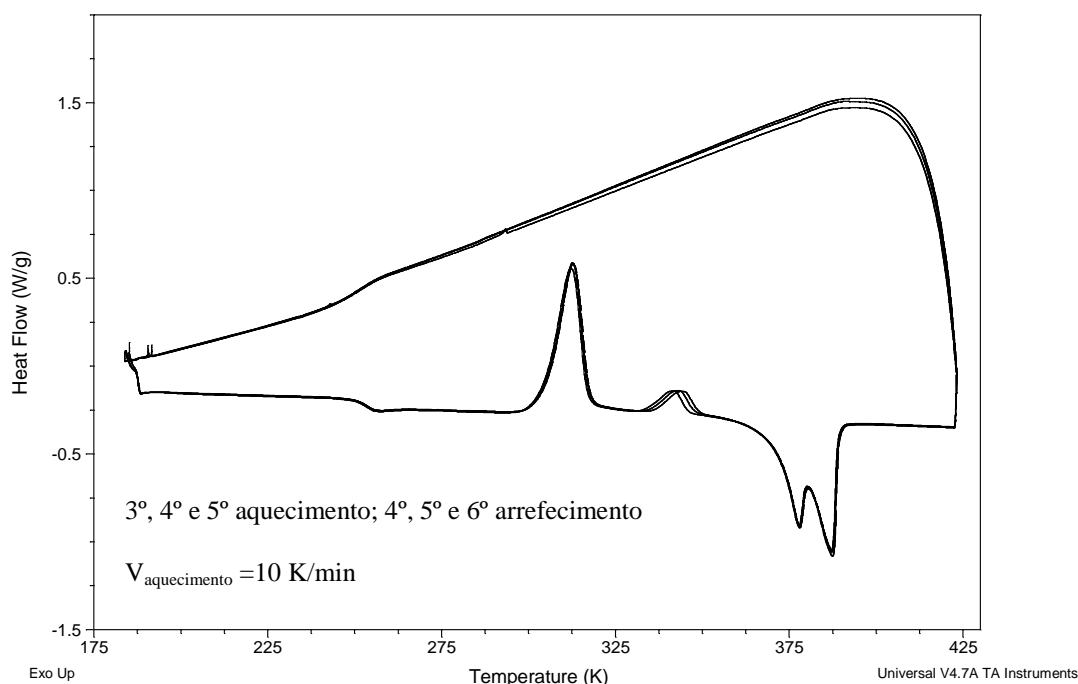


Figura 3.4. Termograma para 3 ciclos de aquecimento e arrefecimento da amostra seca de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$.

A Tabela 3.1 mostra o resumo das transições de fase observadas para a amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ nos 5 ciclos de arrefecimento e aquecimento. Os valores das variações da capacidade calorífica e das entalpias de cristalização e fusão foram corrigidos tendo em conta a quantidade de água presente no $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$, calculada através da análise de termogravimetria mostrada no capítulo *Comportamento dinâmico do $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ sob confinamento*.

Tabela 3.1. Temperaturas da transição vítrea ($T_{\text{g-onset}}$), variação da capacidade calorífica (ΔC_p), temperaturas de cristalização e fusão medidas à temperatura do pico (T_c , T_m) e entalpias de cristalização e fusão (ΔH_c , ΔH_m) obtidas para a amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ livre durante os aquecimentos programados a 10 K/min para os ciclos indicados.

	Vitrificação		1º Cristalização		2º Cristalização		1ª Fusão	2ª Fusão	
Ciclo	$T_{\text{g-onset}}$	ΔC_p	T_c	ΔH_c	T_c	ΔH_c	T_m	T_m	ΔH_m^*
	(K)	(J/(g.K))	(K)	(J.g ⁻¹)	(K)	(J.g ⁻¹)	(K)	(K)	(J.g ⁻¹)
1º	194,40	0,9461	-	-	-	-	-	-	-
2º	249,95	0,4881	312,77	57,28	340,32	8,19	378,14	387,57	80,91
3º	250,53	0,5045	312,21	57,19	341,86	8,13	377,84	387,41	78,91
4º	250,43	0,4628	312,57	57,23	343,31	8,73	377,70	387,23	76,72
5º	250,20	0,4639	312,86	57,35	344,64	8,47	377,63	386,95	76,14

*Valor conjunto dos dois picos de fusão.

Por forma a observar em mais detalhe a evolução da temperatura de transição vítrea com a quantidade de água presente na amostra, foi realizado um ensaio com doze ciclos de aquecimento, a uma velocidade de 10 K/min, com um aumento gradual da temperatura final de 333 a 423 K, com isotérmicas de 5 minutos no final de cada ciclo (figura 3.5). De modo a evitar que a amostra cristalice durante a descida, a velocidade de arrefecimento foi estabelecida em 200 K/min, no entanto o valor máximo da velocidade real, determinado pelo declive da representação temperatura/tempo na região de linearidade, corresponde a aproximadamente 40 K/min; no restante intervalo a variação perde linearidade correspondendo a uma velocidade de arrefecimento progressivamente inferior.

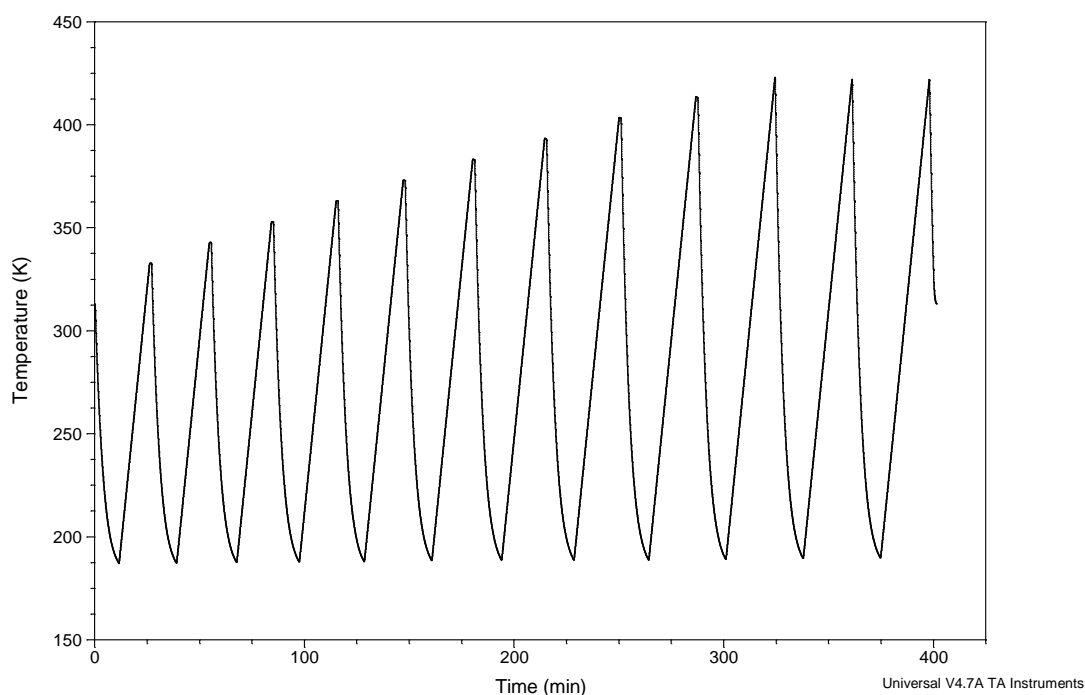


Figura 3.5. Esquema do tratamento térmico aplicado à amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ para análise de remoção gradual de água por DSC.

A figura 3.6 (a) apresenta os termogramas registados durante os 12 ciclos de aquecimento/arrefecimento. A região da transição vítrea está amplificada na figura 3.6 (b), sendo notório o desvio da descontinuidade do salto do fluxo de calor na região da transição vítrea para temperaturas progressivamente superiores. Note-se que este ensaio foi conduzido com a amostra estudada anteriormente mas após exposição prolongada ao meio ambiente tendo readquirido água, embora em quantidade ligeiramente menor que a amostra original; a temperatura de transição vítrea na amostra original com água (1º aquecimento) foi de 194,40 K (figura 3.6 (b)), enquanto que da amostra após reabsorção de água foi de 198,16 K, estimada novamente no 1º aquecimento. De fato, a diferença de massa da amostra antes e após o tratamento térmico permite estimar a quantidade de água na

amostra novamente analisada, em 18,4% (ligeiramente inferior ao valor de 24% encontrado para a amostra original).

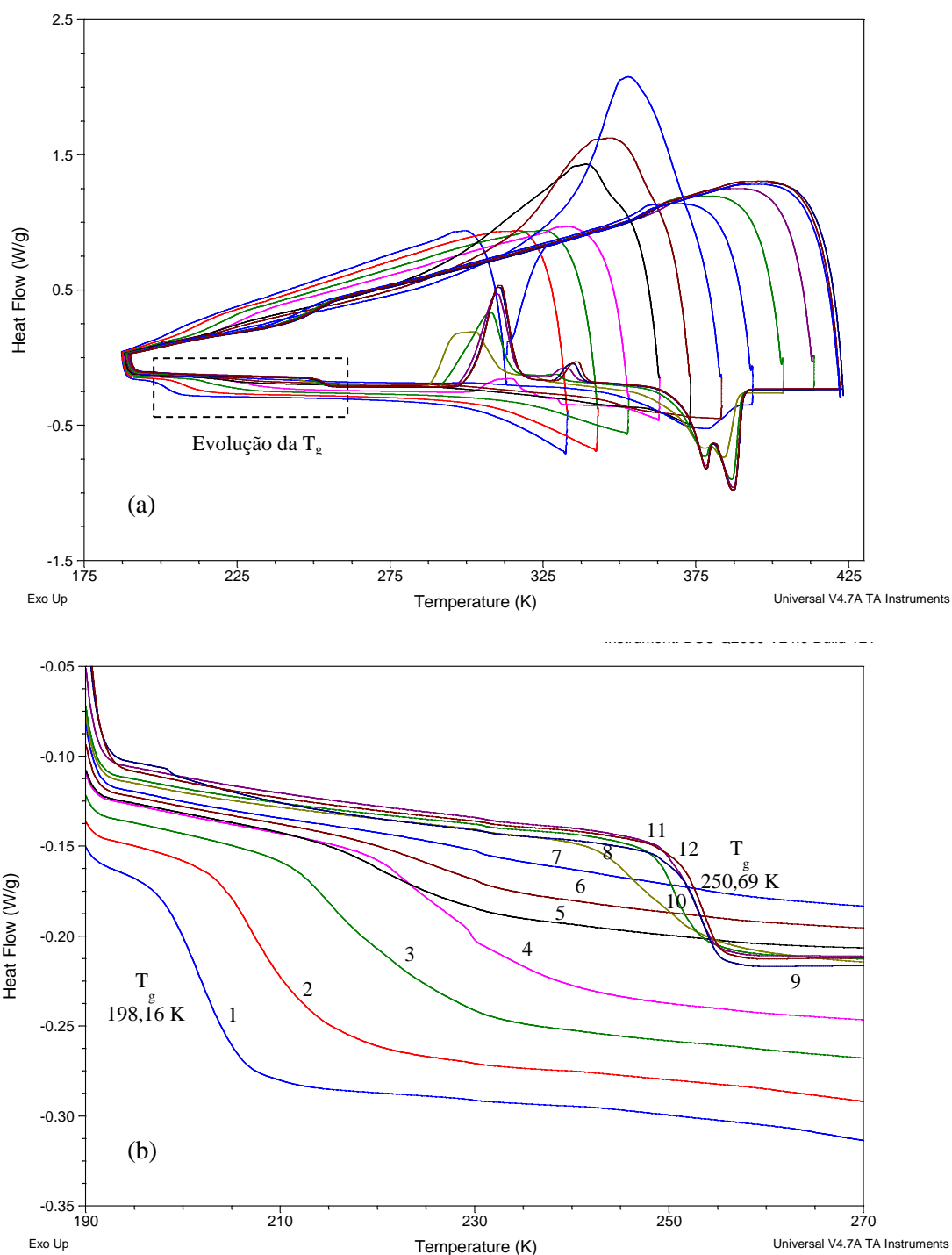


Figura 3.6. Termograma obtido para remoção parcial de água de $[C_2OHmim][Ibu]$. (b) Evolução da temperatura de transição vítrea com a remoção de água para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$

Por outro lado, a temperatura de transição vítrea para o $[C_2OHmim][Ibu]$ após remoção de água, é igual em ambos os ensaios: 250,20 K vs 251,15 K, o que indica que a amostra atingiu o mesmo estado

no final do tratamento térmico. A Tabela 3.2 mostra os valores da temperatura de transição vítrea em função da temperatura final do aquecimento.

Da análise dos termogramas obtidos para a amostra em estudo sob 12 ciclos de remoção de água, conclui-se que a cristalização emerge primeiramente nos ciclos de arrefecimento após aquecimento anterior a 363 K (vinda a amostra do estado fundido e, por isso, designando-se a cristalização como cristalização a partir do fundido). Nos ensaios onde se observa cristalização a partir do fundido, não é detectada transição vítrea significando que a amostra cristalizou 100%; na ampliação da variação da transição vítrea durante os ciclos de remoção de água (figura 3.6 (b)) tal corresponde às linhas sem descontinuidade (ciclos 5, 6 e 7).

No que respeita à cristalização em aquecimento vinda do estado vítreo (cristalização fria), esta ocorre somente após aquecimento a 393 K, originando 2 picos exotérmicos tal como na amostra no seu estado original. Da mesma forma se observam 2 picos de fusão. Este comportamento é muito reproduzível, e tal como anteriormente mencionado, pode indicar que o $[C_2OHmim][Ibu]$ existe em mais do que uma forma cristalina o que, a ser confirmado, indica que este material exhibe polimorfismo.

Conclui-se assim, que o material em estudo, desde que moderadamente seco, apresenta sempre cristalização, tornando-se importante recorrer a uma estratégia que proporcione a supressão da cristalização, como estudado no capítulo seguinte.

Tabela 3.2. Evolução da transição vítrea com a temperatura final de aquecimento a que a amostra de [C₂OHmim][Ibu] é sujeita.

Temperatura final do aquecimento (K)	Temperatura de transição vítrea ($T_{g-onset}$) (K)
313	198,16
333	203,42
343	210,89
353	222,96
363	-
373	-
383	-
393	242,69
403	248,64
413	250,26
423	250,93
423	251,15

3.1.2 Espectroscopia de Relaxação Dielétrica (DRS)

Para fins práticos, o mecanismo de transporte de portadores de carga necessita ser compreendido no intervalo mais amplo possível de frequência e temperatura. Devido à sua capacidade para medir a função dielétrica complexa (e portanto a condutividade complexa) sobre várias ordens de magnitude em frequência e num vasto intervalo de temperatura, a espectroscopia de relaxação dielétrica revela ser uma ferramenta experimental ideal nesta área. Desta forma o [C₂OHmim][Ibu] livre e confinado forma sujeito a análise por relaxação dielétrica. Nesta seção é reportado o comportamento dielétrico do material livre.

O tratamento térmico a que foi submetido o [C₂OHmim][Ibu] nos ensaios de espectroscopia de relaxação dielétrica está mostrado na Figura 3.7. A velocidade de arrefecimento aproximada foi de 15 K/min e as séries de medições isotérmicas foram feitas em intervalos de 2 K entre as temperaturas de 173 K e 263 K e em intervalos de 5 K entre as temperaturas de 263 K e 403 K. O intervalo de frequências disponível é de 10⁻¹ e 10⁶ Hz. A primeira série serviu para a determinação das propriedades dielétricas do material com água e ao mesmo tempo, uma vez que no final do ciclo são varridas temperaturas elevadas, para secar a amostra. Desta forma o segundo varrimento é realizado sobre a amostra completamente seca.

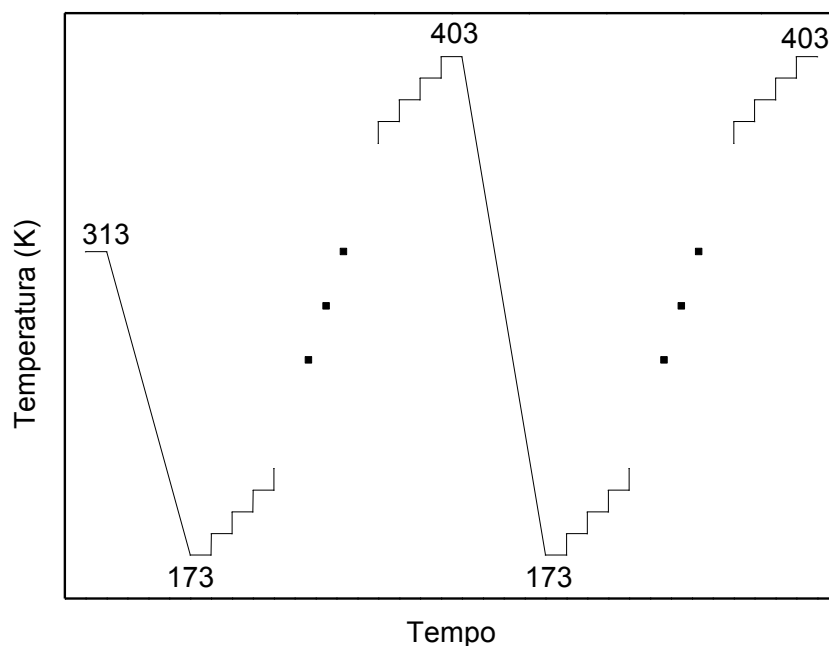


Figura 3.7. Esquema do tratamento térmico aplicado à amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ nas medidas de relaxação dielétrica.

Na figura 3.8 apresenta-se um conjunto de espectros de condutividade real, σ' , obtidos para um número de temperaturas representativas (entre 205 e 251 K) colectados durante o 1º varrimento. Apresenta-se também o espectro correspondente à normalização dos espectros individuais de acordo com σ'/σ_{dc} vs $f/(\sigma_{dc}.T)$, representado em dupla escala logarítmica (Figura 3.8 b)). A representação cai numa curva única, tal como observado para uma série de materiais evidenciando a natureza universal do mecanismo de transporte de carga [39].

Os espectros da amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ incluídos na Figura 3.8 a) correspondem aos ajustados pela equação de Jonscher (equação 1.2 na *Introdução*).

A condutividade real medida experimentalmente num determinado intervalo de temperatura foi assim ajustada por variação dos parâmetros σ_{dc} , f_{cross} e s daquela equação.

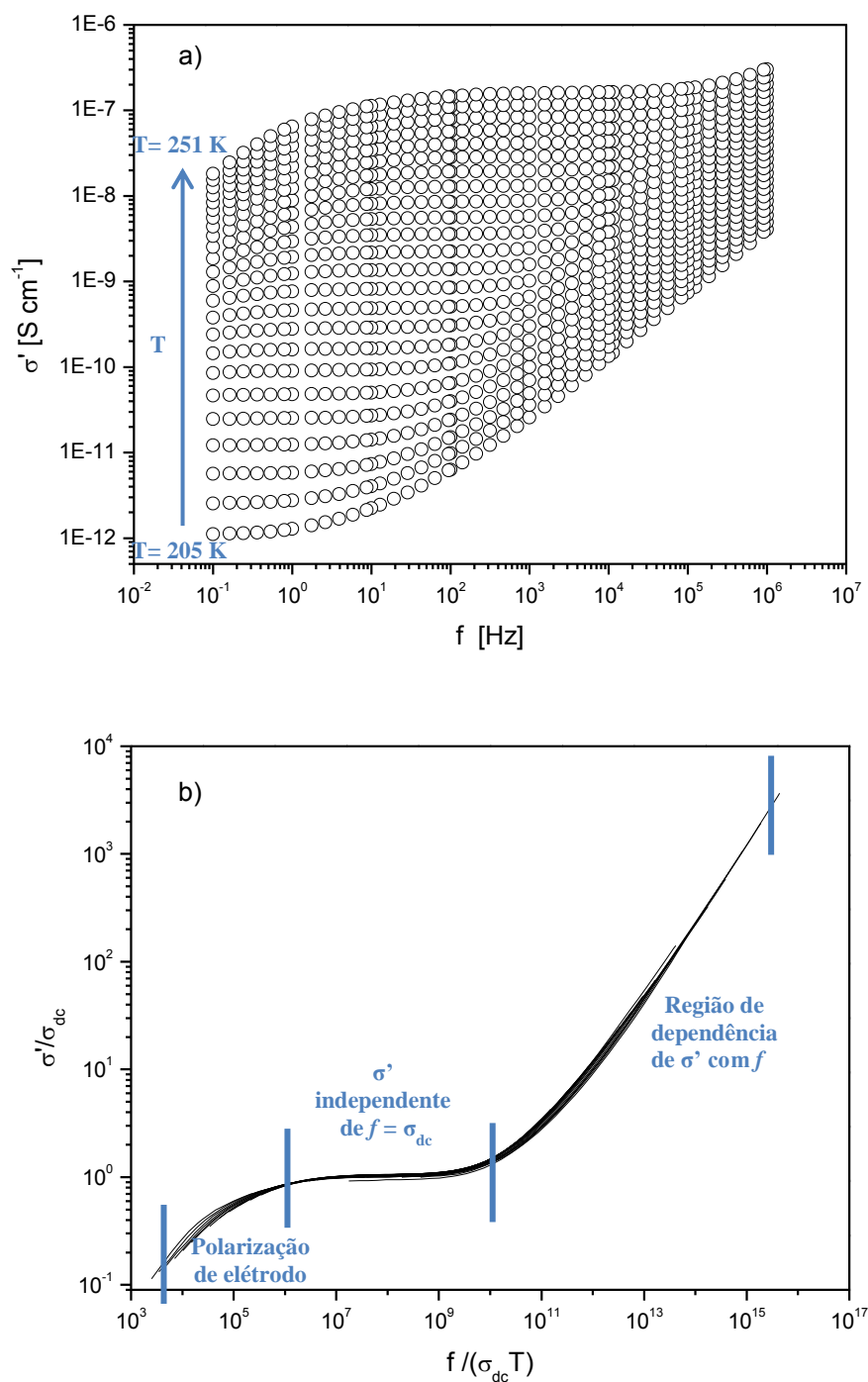


Figura 3.8. (a) Espectros da parte real da condutividade complexa (σ') para a amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ hidratada no intervalo em que a equação de Jonscher foi aplicada entre 205 e 251 K de 2 em 2 K. (b) Normalização da condutividade real para a $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ hidratada no intervalo em que a equação de Jonscher foi aplicada.

A figura 3.9 exemplifica o ajuste pela equação de Jonscher a duas curvas de condutividade real $\sigma'(f)$ (linhas a cheio) obtidas para as temperaturas de 223 e 233 K.

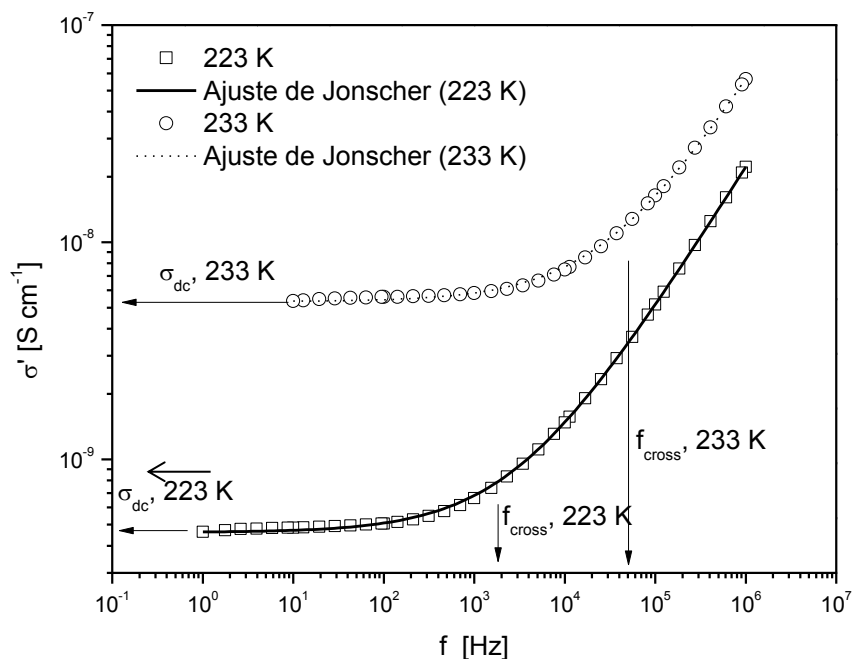


Figura 3.9. Espectros da parte real da condutividade da amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ para as temperaturas de 233 K (círculos abertos) e 223 K (quadrados abertos). As linhas contínuas representam o ajuste pela equação de Jonscher; as setas verticais e horizontais indicam, respectivamente, os valores de frequência de *crossover* e de condutividade dc.

A partir do valor da condutividade dc estimada pelos ajustes da equação 1.2 aos dados experimentais, pode ser estudada a dependência desta grandeza com a temperatura. Este tratamento foi repetido para os espectros obtidos com a amostra seca (2ª série de isotérmicos) no intervalo 247 a 273 K. A Figura 3.10 mostra a dependência da temperatura da condutividade dc da amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ antes (círculos) e depois (quadrados) da remoção de água. Para os ajustes foram considerados os valores de σ_{dc} obtidos pela equação de Jonscher (símbolos a cheio) e também valores retirados directamente do patamar de condutividade (setas horizontais na Figura 3.9), para temperaturas às quais não era possível aplicar a equação de Jonscher (símbolos abertos).

A equação do tipo arrheniano para a dependência da temperatura da condutividade eléctrica pode ser escrita como:

$$\sigma(T) = \sigma_{\infty} \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{R \cdot T} \right] \quad (3.1)$$

onde E_a é a energia de activação para a condutividade eléctrica, σ_{∞} é a condutividade eléctrica máxima (que seria obtida para uma temperatura infinita) e R é a constante dos gases perfeitos.

Na representação da Figura 3.10 é de sublinhar a curvatura descrita pelos valores de σ_{dc} indicando que não segue um comportamento arrheniano, para o qual se obteria uma dependência linear.

Para descrever matematicamente a curvatura é comumente utilizada uma equação equivalente à conhecida como Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [43], [44], [45], que no caso da condutividade se escreve como [46]:

$$\sigma(T) = \sigma_{\infty} \cdot \exp \left[\frac{-B}{(T - T_0)} \right] \quad (3.2)$$

onde σ_{∞} é o limite da condutividade de alta temperatura, B é um parâmetro de ajuste que controla a curvatura e T_0 corresponde à temperatura de Vogel.

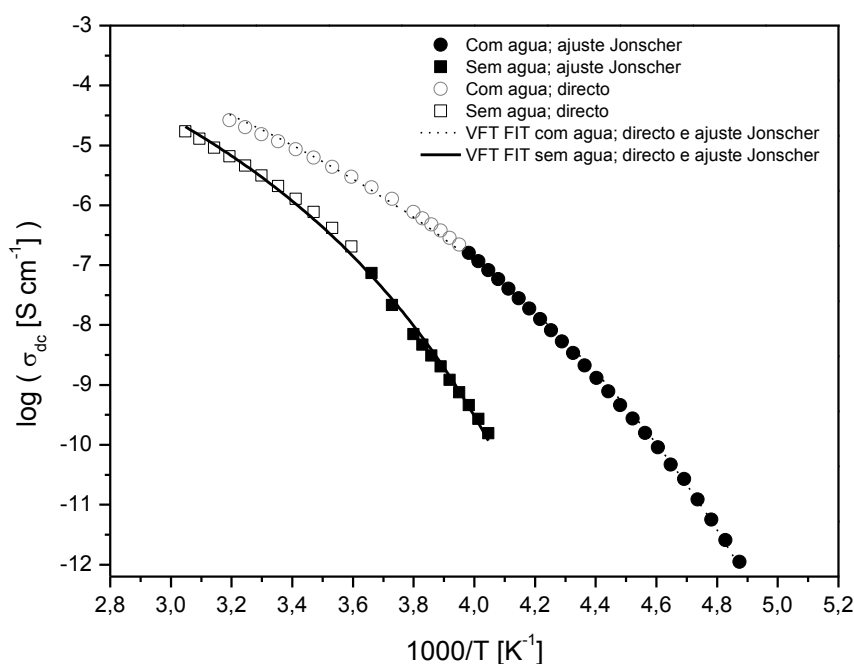


Figura 3.10. Dependência da temperatura da condutividade dc da amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ com e sem água e respectivos ajuste utilizando a equação 3.3.

Para a amostra com água o ajuste foi conseguido com os seguintes parâmetros: $\sigma_{\infty} = 0,28 \text{ S.cm}^{-1}$, $B = 143,36 \text{ K}$ e $T_0 = 149,04 \text{ K}$; para a amostra sem água os parâmetros são: $\sigma_{\infty} = 0,16 \text{ S.cm}^{-1}$, $B = 1272,98 \text{ K}$, $T_0 = 186,74 \text{ K}$. Os valores de T_0 , relacionados com os valores da temperatura de transição vítrea, prevêem um valor de T_g inferior para o sistema com água, tal como encontrado por DSC.

A figura 3.11 mostra o coeficiente de difusão e a mobilidade dos portadores de carga para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ antes e após a remoção de água estimado a partir da equação 1.4 e 1.5.

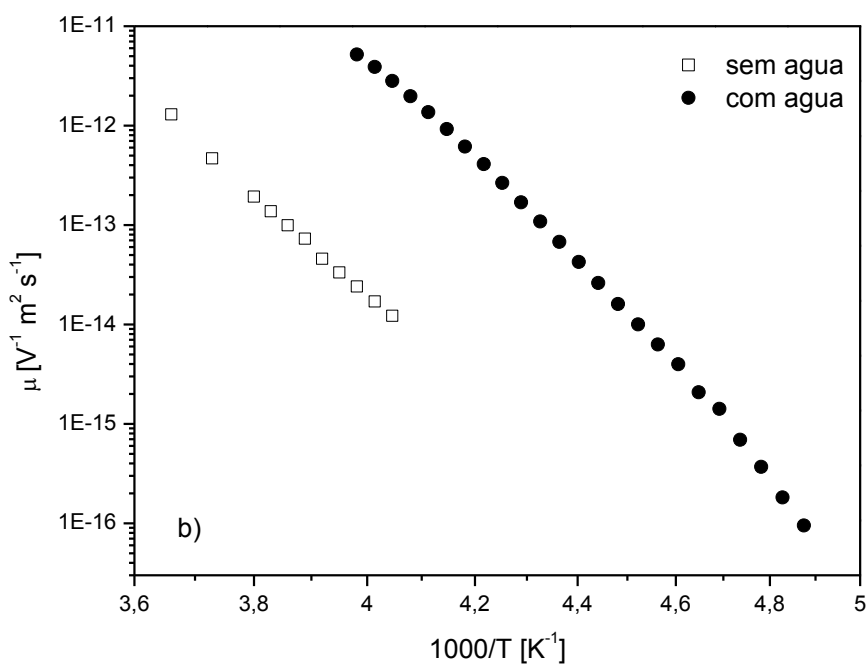
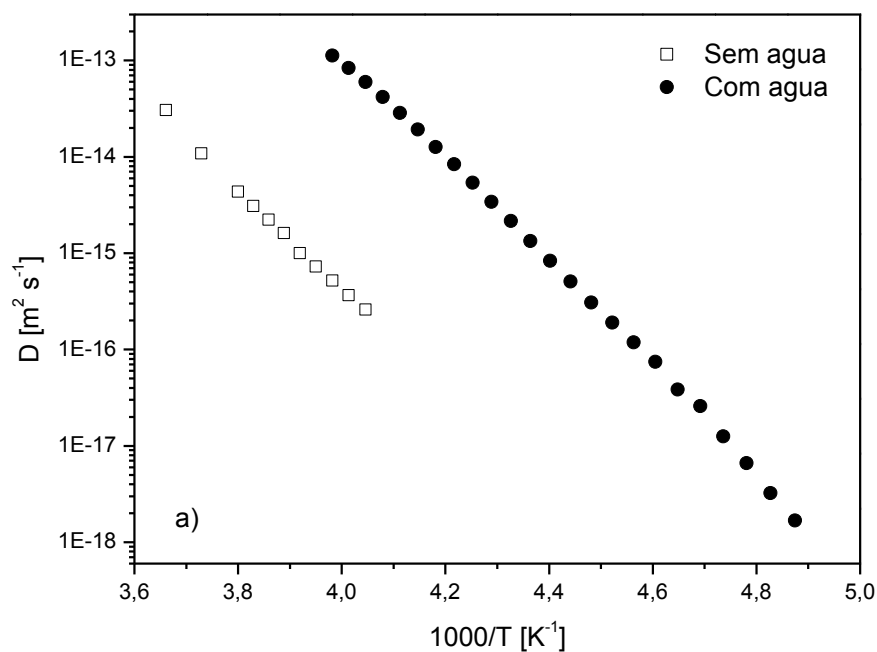


Figura 3.11. (a) Coeficiente de difusão, D , e (b) mobilidade dos portadores de carga, μ , para a amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ com e sem água.

Note-se que o número inferior de pontos dados de D e μ relativamente aos valores de σ_{dc} , se deve à impossibilidade de estimar a frequência de *crossover* fora do intervalo em que foi feito o ajuste da equação de Jonscher (205 a 251 K).

Considerando estes resultados, é possível concluir que no [C₂OHmim][Ibu] livre, o conteúdo de água aumenta em várias décadas o valor da condutividade dc para a mesma temperatura (~2 ordens de grandeza). Por outro lado, o comportamento não-arrheniano de σ_{dc} com o inverso da temperatura é observado tanto para o material seco como húmido, no entanto, as curvas que o descrevem têm parâmetros distintos.

Este tipo de dependência com a temperatura é igualmente verificado tanto na mobilidade molecular dos transportadores de carga como nos coeficientes de difusão. A curvatura na representação destas propriedades de transporte com o inverso da temperatura é frequentemente encontrada na literatura para vários tipos de materiais incluindo líquidos iónicos e, dentro destes, derivados de imidazol [7]. Comportamento idêntico é observado na dependência do recíproco da temperatura do tempo de relaxação característico da mobilidade molecular em materiais formadores de vidro na região da transição vítrea. Isto sugere que, os movimentos cooperativos associados a esta transição de alguma forma se encontram relacionados com os movimentos dos transportadores de carga que afectam (ou determinam) a condutividade dc e as outras propriedades de transporte a partir dela derivadas.

3.2 Comportamento dinâmico do [C₂OHmim][Ibu] sob confinamento

Pelas técnicas utilizadas no estudo do [C₂OHmim][Ibu] foi possível identificar cristalização fria e cristalização vinda do fundido neste composto.

Como mencionado na Secção Experimental, de modo a suprimir a cristalização do composto, foram testados métodos de confinamento do [C₂OHmim][Ibu] em duas matrizes de SBA-15 com diferente tamanho médio de poro: 4,5 e 5,6 nm.

A eficiência destas impregnações é avaliada por diferentes técnicas e é feita a caracterização térmica e dieléctrica do [C₂OHmim][Ibu] confinado, sendo estes resultados comparados com os obtidos para o [C₂Omim][Ibu] livre.

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (ver *Materiais e métodos*) foi realizada com a finalidade de avaliar a impregnação e de quantificar a quantidade de [C₂OHmim][Ibu] existente nas matrizes de SBA-15 após a impregnação. A figura 3.12 apresenta os termogramas para os sistemas impregnados e inclui, para comparação, os termogramas obtidos para as matrizes não impregnadas e o [C₂OHmim][Ibu] livre. Todos os termogramas, embora em diferente extensão, apresentam uma perda inicial de massa devido à saída de água. A quantidade de [C₂OHmim][Ibu] utilizada no ensaio foi de 2,2 mg.

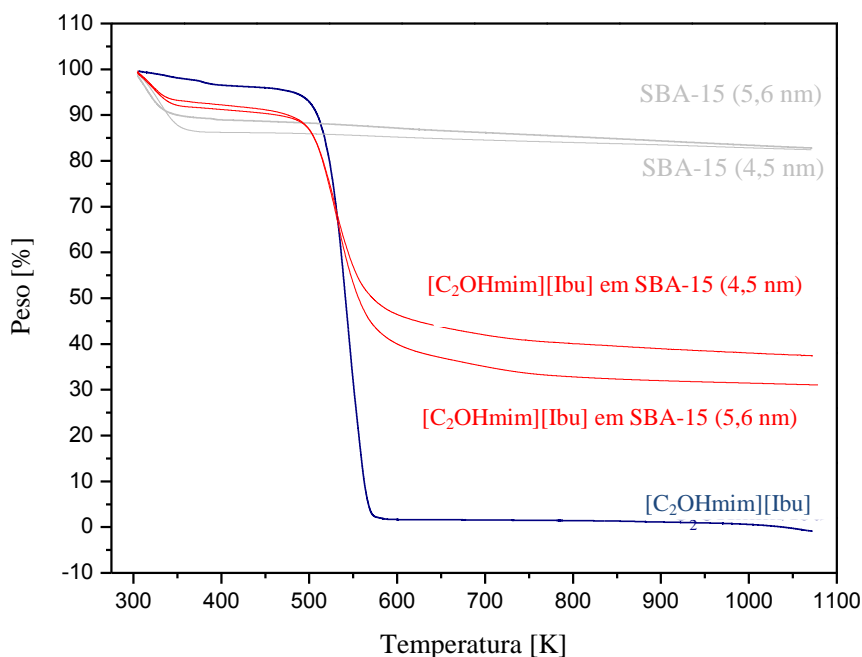


Figura 3.12. Curvas termogravimétricas obtidas em aquecimento a 10 K/min para o $[C_2OHmim][Ibu]$ livre, $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm), $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em SBA-15 5,6 nm, SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (5,6 nm).

A quantificação de água foi feita através do valor de perda de massa a 403 K; o valor encontrado para cada sistema encontra-se listado na tabela 3.2. No caso do $[C_2OHmim][Ibu]$ livre (3,5% água), a amostra encontrava-se mais seca que a estudada por DSC (~24% de água). A tabela 3.2 inclui ainda os valores dos mínimos da derivada do peso em função da temperatura no intervalo de 300 a 473 K. Note-se que as análises de TGA foram efectuadas em datas diferentes das análises de DSC conduzindo a teores de água que diferem entre si; acrescente-se que a temperatura a que ocorre a saída de água (mínimo na curva derivada de TGA e na endotérmica de DSC) (figura 3.13) estará relacionada com a quantidade de água inicial uma vez que os comportamentos não são sempre coerentes.

Após a remoção de água, os termogramas para as matrizes não impregnadas não revelam qualquer perda de massa posterior, indicando que a amostra não apresenta decomposição até 1073 K. No que respeita ao $[C_2OHmim][Ibu]$, a decomposição inicia-se a cerca de 500 K, valor que deve ser tomado como referência para avaliar a presença do líquido iónico nas matrizes impregnadas. De facto, ambos os termogramas dos sistemas impregnados apresentam uma perda acentuada nesta região de temperatura proporcionando uma primeira evidência que a impregnação foi efectuada com sucesso. A partir da perda de massa devida à decomposição do material confinado, a fracção mássica de $[C_2OHmim][Ibu]$ impregnada foi estimada em ~54% (w/w) em SBA-15 (4,5 nm) e ~59% (w/w) em SBA-15 (5,6 nm), revelando um grau de enchimento significativo.

O perfil de perda de massa do sistema livre é mais abrupto que o perfil do sistema impregnado, ocorrendo num único passo; o sistema impregnado parece ter uma segunda variação na região entre 600 e 700 K, indicando uma possível decomposição em 2 passos. Tal pode ser analisado em mais detalhe através do gráfico da derivada de perda de massa peso em relação à temperatura vs temperatura (figura 3.13): enquanto a derivada para o sistema livre apresenta um único pico, a derivada para os sistemas impregnados apresenta 1 pico principal com um ombro na região dos 700 K o que denota algum carácter bimodal na perda de massa. Este efeito é mais pronunciado na matriz de 5,6 nm de tamanho de poro.

Pelo valor mínimo do pico principal daquela representação, é possível estimar a temperatura de degradação do $[C_2OHmim][Ibu]$ livre como sendo ~544 K. O valor correspondente para a degradação do $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em ambas as matrizes é de ~533 K. A temperatura ligeiramente inferior obtida para os sistemas confinados, indica que a decomposição é, de alguma forma, facilitada quando o $[C_2OHmim][Ibu]$ se encontra impregnado. Tal pode ser interpretado como uma interacção catião-anião inferior no $[C_2OHmim][Ibu]$ impregnado relativamente ao livre originada por uma diminuição de densidade de líquido iónico no interior do poro ou devida a efeitos reais de confinamento que resultam numa aceleração da mobilidade do material confinado (ver *Introdução*). Por outro lado, o pico individual responsável pelo ombro na região de 700 K, pode dever-se a $[C_2OHmim][Ibu]$ em interacção com a matriz de SBA-15, por exemplo, via pontes de Hidrogénio quer através do grupo acetato do anião Ibuprofenato, quer através do grupo hidróxido do catião C_2OHmim .

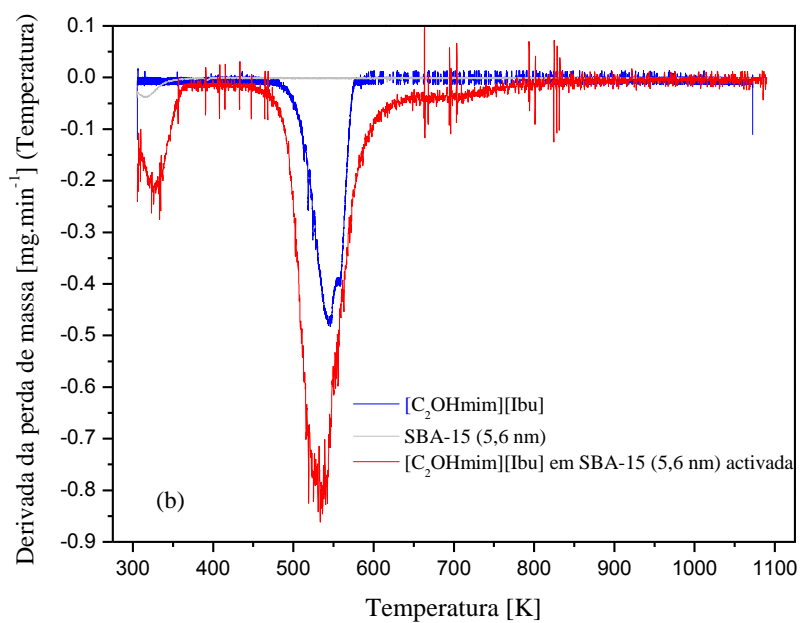
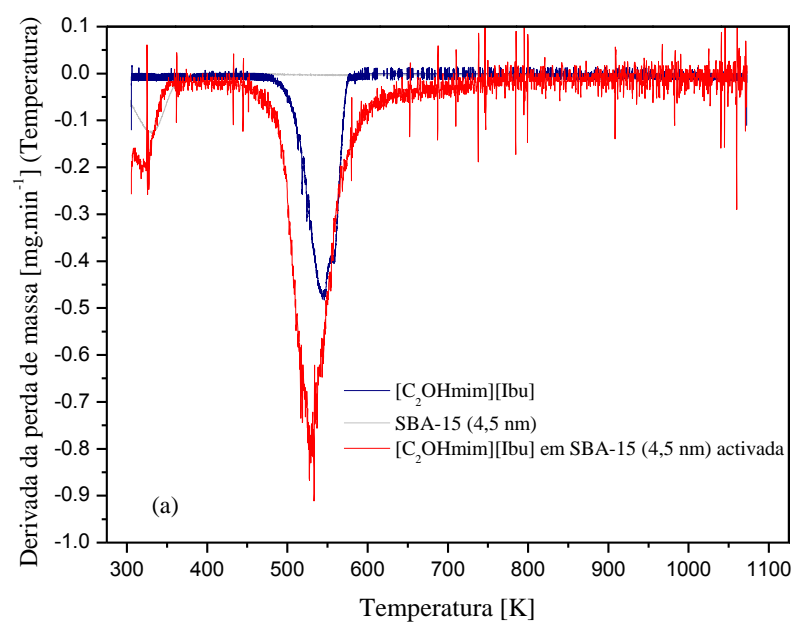


Figura 3.13. Derivada da perda de massa em função da temperatura vs temperatura para (a) [C₂OHmim][Ibu], [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (4,5 nm) e (b) [C₂OHmim][Ibu], [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (5,6 nm) e SBA-15 (5,6 nm).

Tabela 3.3. Fracção mássica de água estimada pelo valor de perda de massa a 400 K para os materiais estudados por TGA e temperatura de máximo d saída de água.

Material	Fracção mássica de água (%)	Temperatura de máximo de saída água (K)
[C ₂ OHmim][Ibu]	3,5	377
SBA-15 (4,5 nm)	13,8	331
SBA-15 (5,6 nm)	11,1	316
[C ₂ OHmim][Ibu] em SBA-15 (4,5 nm)	7,3	319
[C ₂ OHmim][Ibu] em SBA-15 (5,6 nm)	8,8	322

3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Para avaliar o sucesso da impregnação do [C₂OHmim][Ibu] nas matrizes de SBA-15 foi usada a espectroscopia de infravermelho (ver *Materiais e métodos*). Os espectros obtidos são comparados na figura 3.14: SBA-15 (linha verde), [C₂OHmim][Ibu] (linha cinzenta), [C₂OHmim][Ibu] + SBA-15 (4,5 nm) (linha vermelha) e [C₂OHmim][Ibu] + SBA-15 (5,6 nm) (linha azul).

A evidência do sucesso da impregnação é dada por cinco bandas principais, identificadas de 1 a 5 no espectro (figura 3.14), com a seguinte atribuição[47]: (1) a região de número de onda de 2955 cm⁻¹, correspondente ao estiramento assimétrico do grupo metilo (CH₃-) no anião ibuprofenato, (2) a banda próxima de 1566 cm⁻¹, correspondente ao alongamento do ião carboxilato (COO⁻) no anião de ibuprofenato, (3) banda a 1460 cm⁻¹, correspondente a deformação C-H no grupo metilo, (4) a banda a 1361 cm⁻¹, atribuída a estiramento C-N na amina terciária do catião C₂OHmim, e (5) a banda a 1168 cm⁻¹, que corresponde a vibração de H₃C-C-CH₃ presente no anião ibuprofenato. O espectro do SBA-15 não apresenta absorção em nenhuma destas regiões de número de onda.

Note-se que o espectro do SBA-15 não depende da dimensão dos seus poros, pelo que apenas o espectro de uma das matrizes mesoporosas é representado na figura 3.14.

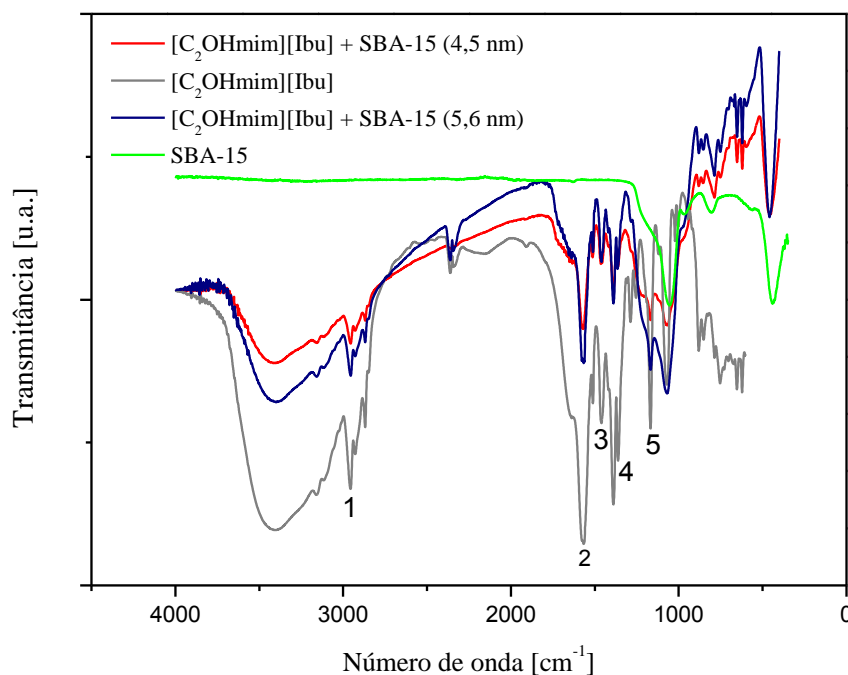


Figura 3.14. Espectro do $[C_2OHmim][Ibu]$ impregnado nas matrizes de SBA-15 comparado com o espectro de SBA-15 e do $[C_2OHmim][Ibu]$ livre. As bandas assinaladas de 1 a 5 são características de grupos presentes no $[C_2OHmim][Ibu]$ (ver texto) e que não são detectadas na matriz de SBA-15.

As técnicas de Termogravimetria e Espectroscopia de Infravermelho contribuem, assim, para confirmar que a impregnação do $[C_2OHmim][Ibu]$ nas matrizes de sílica foi conseguida.

3.3 SBA-15

A saída de água do SBA-15 é comum para as duas matrizes de diferente tamanho de poro. No termograma mostrado na figura 3.15. pode ser observada a saída de água do SBA-15 (4,5 nm). As sílicas foram previamente sujeitas a tratamento em forno de vácuo a 423 K durante 8h, deixadas a 313 K durante a noite e mantidas sob vácuo mais 4h a essa temperatura, tempo após o qual se efectuou o ensaio. As experiências consistiram num primeiro aquecimento de 183 a 473 K com velocidade de aquecimento de 10 K/min, onde a água é totalmente removida (banda endotérmica), seguido de arrefecimento e novo aquecimento de 183 a 473 K. A quantidade de água inicial nas sílicas foi estimada por diferença de massa inicial e final como sendo de 7,2% para SBA-15 (4,5 nm) e 9,6% para SBA-15 (5,6 nm).

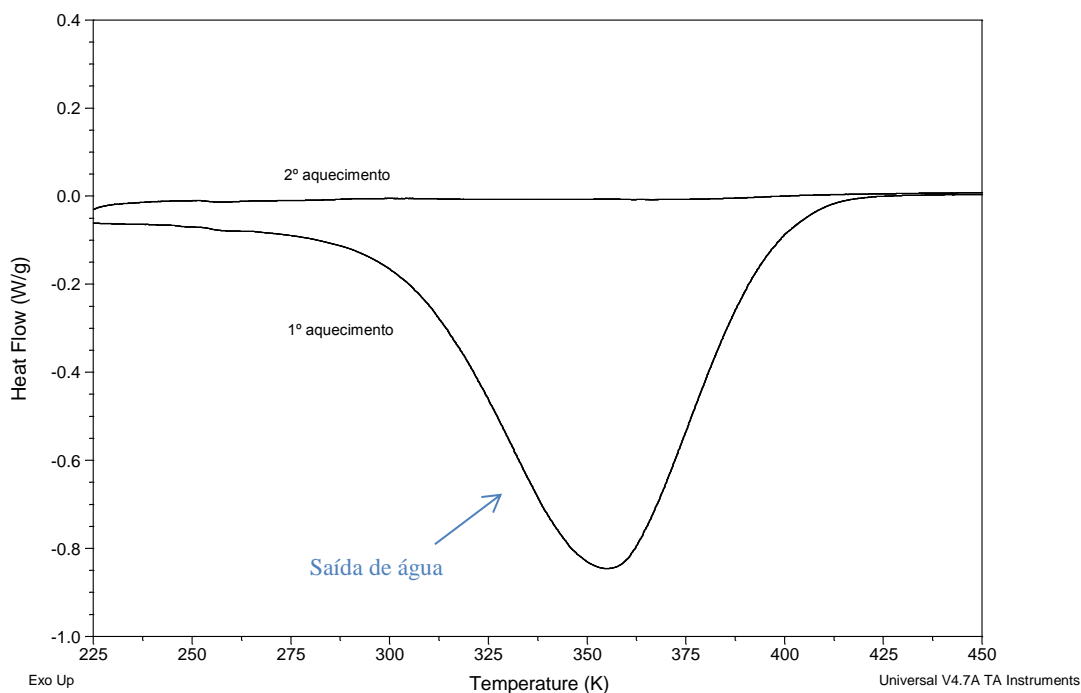


Figura 3.15. Termograma de SBA-15 (4,5 nm) para ilustrar a saída de água nas matrizes activadas mas não impregnadas; após a remoção de água no 1º ciclo de aquecimento, o termograma não apresenta qualquer evento térmico.

A análise térmica revelou a grande afinidade da matriz para água, que reabsorve uma vez em contacto com a atmosfera, apesar de ter sido realizada a medida imediatamente após a amostra ser retirada do forno de vácuo. No segundo varrimento, efectuado após a remoção de água, não foi detectado qualquer evento térmico, pelo que, nos estudos de amostras de SBA impregnadas com o $[C_2OHmim][Ibu]$, qualquer variação de fluxo de calor que venha a ser registada se deve ao composto impregnado.

3.4 $[C_2OHmim][Ibu]$ sob confinamento em SBA-15 (4,5 nm)

3.4.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento

Como já indicado no Capítulo II, só o $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em matrizes activadas e sem a realização da lavagem proporcionaram resultados interessantes (nos ensaios onde a lavagem foi realizada, não foram detectadas quaisquer sinais de transição vítrea, cristalização ou fusão, o que levou a concluir que o material sob estudo foi removido dos poros por efeito da lavagem).

O tratamento térmico aplicado consistiu num arrefecimento a 20 K/min até 163 K seguido de um aquecimento a 10 K/min até 473 K. Este ciclo foi repetido duas vezes de forma que no segundo a

amostra já possa ser considerada seca, confirmado pela ausência de pico endotérmico alargado acima de 273 K. Os resultados das medidas calorimétricas estão apresentados na figura 3.16.

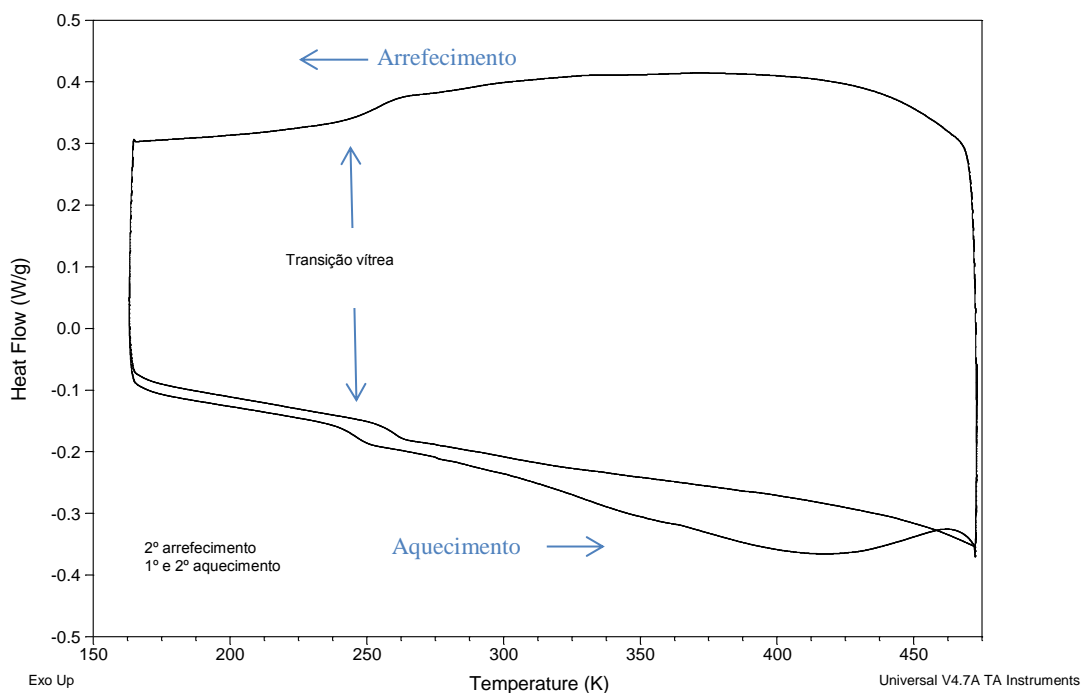


Figura 3.16. Termograma obtido com velocidade de arrefecimento de 20 K/min e aquecimento de 10 K/min da amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ confinada em SBA-15 (4,5 nm) sem lavagem prévio.

No 1º aquecimento observa-se uma transição vítrea ($T_{g-onset} = 240,37$ K; $\Delta C_p = 0,3360$ J/(g.K)). Depois da remoção de água do composto, a sua temperatura de transição vítrea deslocou-se para temperaturas superiores, com $T_{g-onset}$ de 254,98 K (com uma variação da capacidade calorífica de 0,3394 J/(g.K)). O aumento de T_g ocorre no sentido esperado, de acordo com o comportamento observado anteriormente para o $[C_2OHmim][Ibu]$ livre, embora em menor extensão relativamente ao desvio observado neste último. Neste caso a redução de massa equivale a uma quantidade de água removida da amostra de 9,4%. Se fosse assumido que a quantidade total de água no compósito se encontra apenas em interacção com o $[C_2OHmim][Ibu]$, tal corresponderia a uma percentagem de água de 15,1% (w/w) em $[C_2OHmim][Ibu]$ e consequentemente, a transição vítrea deveria ser detectada a temperaturas inferiores. Tal foi verificado num outro ensaio de remoção de água, com uma amostra contendo 14,4% de água, para a qual a temperatura de transição vítrea no estado inicial foi de 202,94 K. O valor bastante superior de T_g na amostra impregnada parece indicar que a água se encontra principalmente em interacção com a matriz. A tendência do SBA-15 para absorver água, foi anteriormente confirmada por DSC (figura 3.15), mesmo para uma amostra que tinha sido previamente tratada sob vácuo.

O facto da T_g do material seco surgir a uma temperatura mais alta do que a do material puro, bem como o facto do intervalo da transição vítrea ser maior (a diferença entre os valores de $T_{g-end-set}$ e

T_{gonset} para o sistema confinado é de cerca de 8,6 K vs 5,9 K para o sistema livre) está em conformidade com o comportamento observado por TGA, onde a degradação do [C₂OHmim][Ibu] impregnado é observada num intervalo maior de temperatura relativamente ao [C₂OHmim][Ibu] livre, e é devido a efeitos de superfície em confinamento.

É de sublinhar o facto de em nenhuma etapa do tratamento térmico ser observada a cristalização ou fusão do líquido iónico confinado na sílica. Este resultado evidencia como a estratégia seguida é eficaz na supressão da cristalização, cumprindo deste modo um dos principais objectivos do projecto.

3.4.2 Espectroscopia de Relaxação Dielétrica

Nas medidas dieléctricas da amostra de [C₂OHmim][Ibu] confinada na matriz de sílica de tamanho de poro de 4,5 nm – tamanho de poro que se mostrou eficaz na supressão de cristalização por DSC – a amostra foi submetida ao mesmo tratamento térmico aplicado em DSC, com um arrefecimento até 163 K seguido dum aquecimento a 10 K/min até 473 K. Este primeiro ciclo foi repetido para o estudo do material após a remoção de água.

Os espectros da amostra de [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) com água incluídos na figura 3.17 (a) correspondem aos ajustados pela equação de Jonscher (209 a 273 K). A normalização dos espectros individuais de acordo com $\sigma'/\sigma_{\text{dc}}$ vs $f/(\sigma_{\text{dc}}T)$, representado em dupla escala logarítmica (Figura 3.17 (b)), cai numa curva única, como observado na amostra de [C₂OHmim][Ibu] livre.

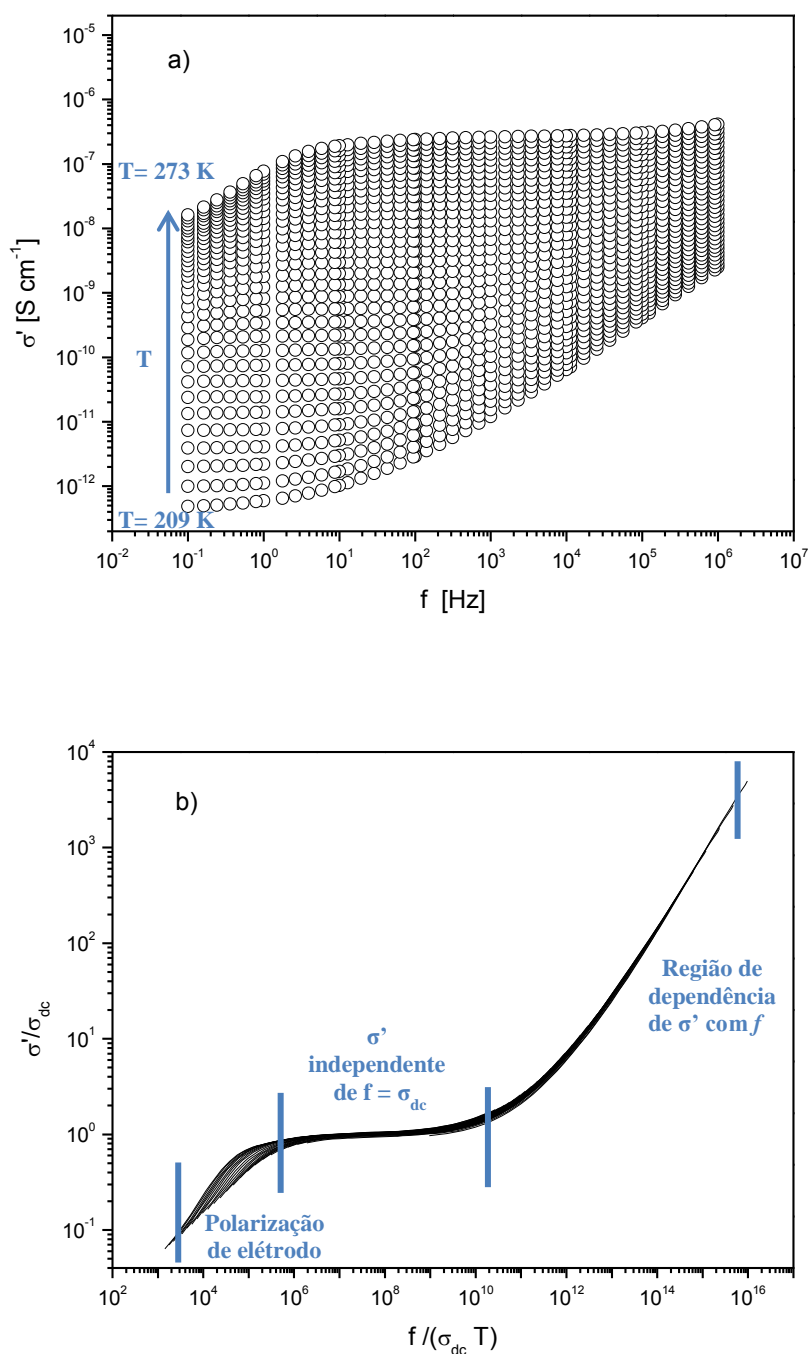


Figura 3.17. (a) Espectros da parte real da condutividade complexa (σ') para a amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) com água no intervalo em que a equação de Jonscher foi aplicada, entre 209 a 273 K de 2 em 2 K. (b) Normalização da condutividade real para o $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) com água no intervalo em que a equação de Jonscher foi aplicada.

O ajuste efectuado pela equação do tipo VFT (equação 3.2) para a dependência da temperatura da condutividade dc (Figura 3.18), obtidos para o sistema impregnado mas contendo ainda água, foi conseguido com os seguintes parâmetros: $\sigma_{\infty} = 0,576 \text{ S.cm}^{-1}$, $B = 1936,73 \text{ K}$ e $T_0 = 139,76 \text{ K}$; para a

amostra após remoção de água obtiveram-se os seguintes parâmetros: $\sigma_{\infty} = 0,009 \text{ S.cm}^{-1}$, $B = 1390,03 \text{ K}$, $T_0 = 202,12 \text{ K}$. Tal como observado anteriormente para o $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ livre, o valor de T_0 para o sistema com água é inferior ao do sistema seco.

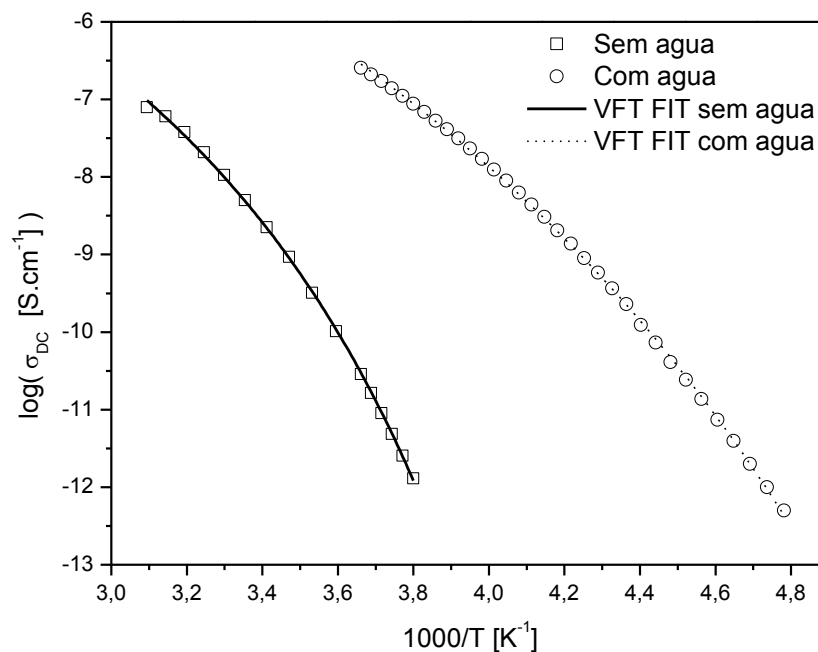


Figura 3.18. Dependência da temperatura da condutividade dc da amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) com e sem água e respectivos ajustes.

A figura 3.19 mostra o coeficiente de difusão e a mobilidade molecular para a amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) antes e após a remoção de água.

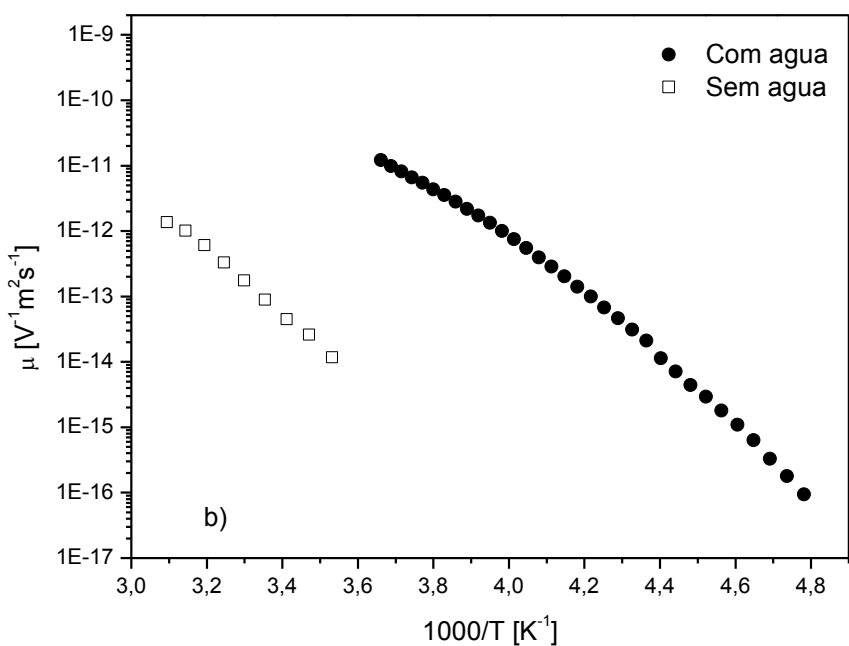
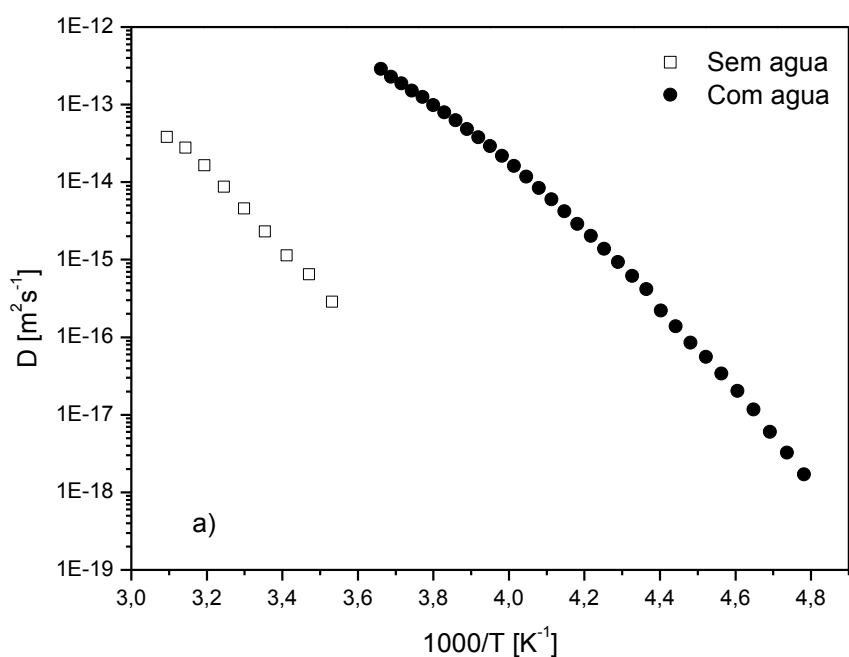


Figura 3.19. (a) Coeficiente de difusão. (b) Mobilidade dos portadores de carga para a amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) com e sem água.

É possível, assim, verificar que para a amostra confinada em SBA-15 (4,5 nm) a condutividade dc varia igualmente várias décadas para uma mesma temperatura com o conteúdo de água da mesma, mantendo-se igualmente o comportamento não-arrheniano destas curvas.

O mesmo tipo de dependência com a temperatura observa-se para a mobilidade molecular dos transportadores de carga e igualmente nos coeficientes de difusão.

3.5 [C₂OHmim][Ibu] sob confinamento em SBA-15 (5,6 nm)

3.5.1 Calorimetria diferencial de Varrimento

O tratamento térmico aplicado à amostra é similar ao aplicado na amostra anterior com a diferença de que a temperatura final do 2º ciclo foi de 423 K.

Na figura 3.20 apresentam-se os termogramas do novo compósito obtidos no 1º e 2º varrimentos.

No 1º aquecimento (ver figura 3.20 (a)) a temperatura de transição vítrea é de 217,95 K ($\Delta C_p = 0,6483$ J/(g.K)). No 2º aquecimento, após evaporação da água da amostra, a temperatura de transição vítrea deslocou-se para 252,11 K ($\Delta C_p = 0,4834$ J/(g.K)). Para temperaturas mais elevadas, observa-se a recristalização e fusão do líquido iónico (ver figura 3.20 (b)).

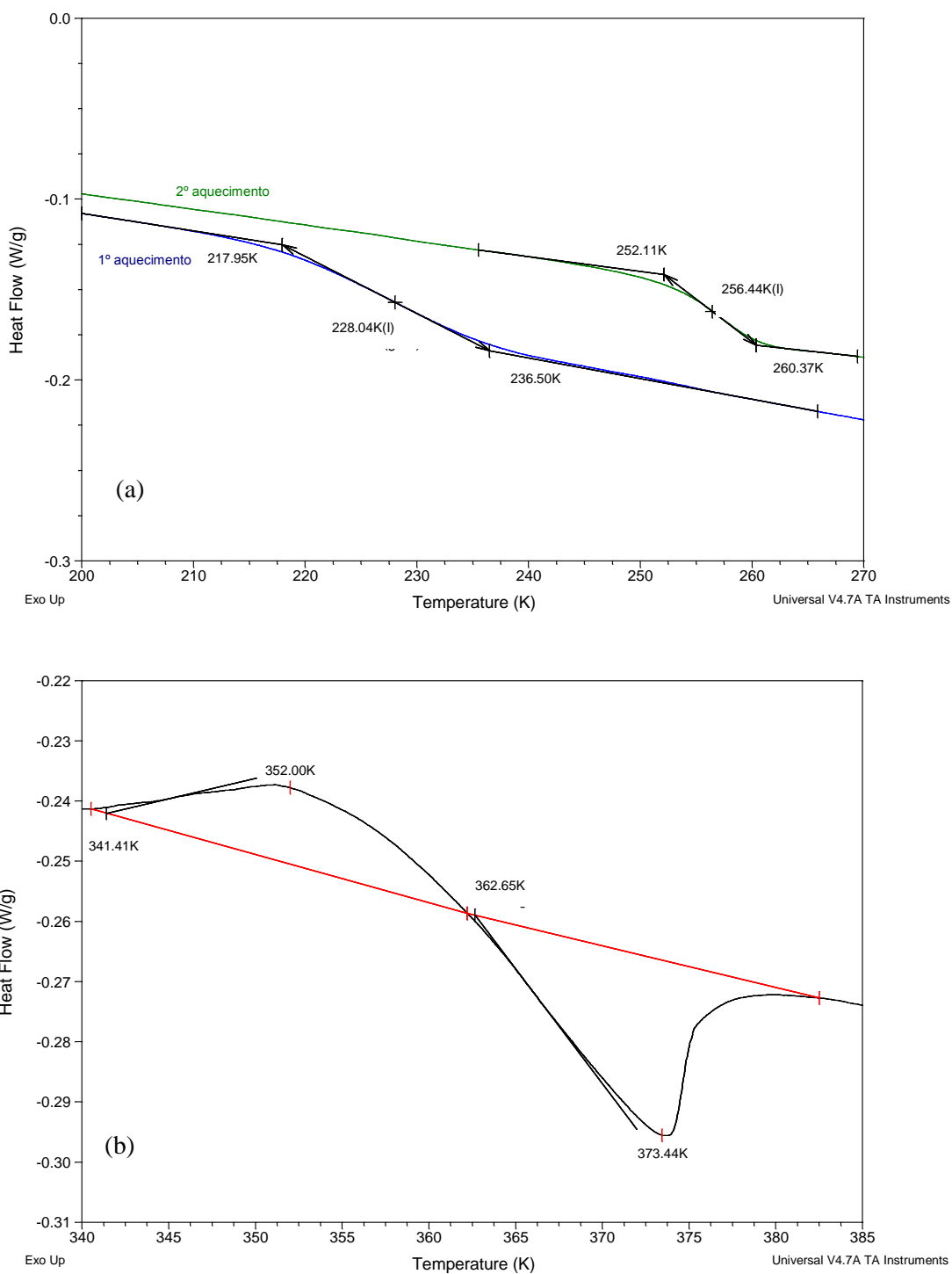


Figura 3.20. (a) Transição vítrea no 1º e 2º aquecimento e (b) Cristalização e fusão durante o 3º Aquecimento do $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ confinado em SBA-15 (5,6 nm) sem lavagem.

Para verificar a reprodutibilidade das transições de fase verificadas no aquecimento anterior, foi repetido o ciclo anterior. As transições de fase repetiram-se ($T_{\text{g-onset}} = 253,82 \text{ K}$; $\Delta C_p = 0,4029 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$; $T_c = 352,08 \text{ K}$; $\Delta H_c = 1,912 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$; $T_m = 373,54 \text{ K}$; $\Delta H_m = 2,063 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) de tal forma que pode ser concluído que o confinamento nesta matriz, não evita completamente a recristalização do líquido

iónico. Com base nestes resultados, o facto de ter sido utilizado um tamanho de poro maior (5,6 nm) que o da matriz anterior (4,5 nm) parece ser suficiente para que o [C₂OHmim][Ibu] tenha recristalizado. Contudo, convém sublinhar que o comportamento observado nesta matriz também não é idêntico ao do material livre, o que leva a crer que a recristalização e fusão não se devem a material não impregnado. Estas transformações de fase podem dever-se a i) material adsorvido na superfície exterior ou ii) material realmente impregnado nos poros ou ainda a combinação de ambos i) e ii). Comparando os graus de enchimento dos poros, muito idênticos, a hipótese de material adsorvido exteriormente parece menos plausível pois tal deveria verificar-se também com o sistema empregando na matriz de SBA-15 (4,5 nm). A dever-se essencialmente ao factor ii) tal pode significar que o tamanho de poro superior tem dimensões que permitem o crescimento de cristais. Assim, provavelmente na matriz de 4,5 nm de diâmetro de poro, terá ocorrido nucleação mas a dimensão de poros impediu o crescimento subsequente de cristais (ver *Introdução*).

Tal como foi verificado para o [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm), também no confinamento na sílica de tamanho de poro de 5,6 nm se verifica uma transição vítrea ao longo de um intervalo maior de temperatura, embora não tão grande como o anterior (7,3 K vs 8,6 K). Este confinamento em SBA-15 (5,6 nm) também proporciona uma temperatura de transição vítrea superior à do material livre, sendo, no entanto, inferior à da referente ao material confinado em SBA-15 (5,6 nm). Assim, os efeitos de superfície neste confinamento, verificados já anteriormente por TGA, estão presentes em menor escala que os efeitos de superfície para SBA-15 (4,5 nm).

O resumo dos resultados obtidos em DSC para [C₂OHmim][Ibu] livre e [C₂OHmim][Ibu] confinado nas duas matrizes de sílica são apresentados na tabela 3.3, para facilitar a comparação.

Tabela 3.4. Comparação das transições de fase de [C₂OHmim][Ibu] livre, [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) e [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (5,6 nm); para os materiais no estado seco.

Composto		Vitrificação		Cristalização		Fusão	
		T _g (K)	ΔC_p^* (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	T _c (K)	ΔH_c^* (J.g ⁻¹)	T _m (K)	ΔH_m^* (J.g ⁻¹)
Livre	[C ₂ OHmim][Ibu]	249,95	0,4881	312,77	57,28	378,14	80,91
				340,32	8,19	387,57	
Confinado	[C ₂ OHmim][Ibu] + SBA-15 (4,5 nm)	254,98	0,3394	-	-	-	-
	[C ₂ OHmim][Ibu] + SBA-15 (5,6 nm)	252,11	0,4834	352,08	1,912	373,54	2,063

*Valores corrigidos para [C₂OHmim][Ibu] seco.

3.5.2 Espectroscopia de Relaxação Dielétrica

A amostra de [C₂OHmim][Ibu] confinada na matriz de sílica de tamanho de poro de 5,6 nm foi submetida ao mesmo tratamento térmico da amostra de tamanho de poro de 4,5 nm. A equação de Jonscher foi aplicada numa gama de temperaturas de 217 a 265 K, antes da remoção de água e de 281 a 363 K na amostra seca. Em ambas as amostras, o valor de σ_{dc} foi extraído directamente da região do patamar nos intervalos de temperatura 207 a 215 K (amostra com água) e de 263 a 279 K (amostra seca). A figura 3.21 apresenta a dependência dos valores de condutividade dc assim estimados com o inverso da temperatura.

Tal como observado para o [C₂OHmim][Ibu], a condutividade para o sistema impregnado com água é significativamente superior à do sistema impregando seco; o decréscimo de condutividade após a remoção de água é superior ao registado para o [C₂OHmim][Ibu] livre entre 3 a 5 ordens de grandeza.

A descontinuidade observada para o sistema após remoção da água (ver Figura 3.21) deve-se à ocorrência de cristalização. Este comportamento está em conformidade com o observado anteriormente por DSC, embora numa região de temperatura diferente: em DRS a cristalização ocorre entre 273 e 303 K enquanto que a observada por DSC ocorre a partir de 340 K. Tal pode dever-se ao diferente tratamento térmico (em DSC a amostra é sujeita a aquecimento a 10 K/min vs ~1 K/min em DRS em modo de leitura isotérmica) ou mesmo a diferente geometria do porta-amostra utilizado em cada técnica: DRS amostra contida entre dois eléctrodos planos, paralelos e distantes entre si 50 µm vs cápsula de DSC).

No entanto, a fusão, que em DRS é detectada através de uma descontinuidade abrupta quer em σ' quer em ε' e ε'' em função da frequência, localiza-se entre 373 e 378 K, revelando um bom acordo com o início da fusão observada por DSC (378 K).

Para a amostra com água o ajuste (equação 3.2) fornece os parâmetros: $\sigma_{\infty} = 0,82 \text{ S.cm}^{-1}$, $B = 1853,14 \text{ K}$ e $T_0 = 141,79 \text{ K}$.

Para a amostra sem água observa-se uma série de pontos onde o material se encontra amorfo (de 263 a 289 K) e se obtém um ajuste do tipo VFT com os parâmetros: $\sigma_{\infty} = 0,005 \text{ S.cm}^{-1}$, $B = 1259,02 \text{ K}$, $T_0 = 205,20 \text{ K}$. A partir de uma temperatura próxima de 291 K ocorre a cristalização do $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ (assinalado na Figura 3.21). O ajuste que se obtém para o conjunto de pontos obtido após a cristalização da amostra é agora realizado com o recurso a uma equação arrheniana (equação 3.1). Os parâmetros obtidos são $E_a = 130,428 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\sigma_{\infty} = 4,85 \times 10^{12} \text{ S.cm}^{-1}$. Verifica-se, assim que a condutividade dc diminui pelo efeito da cristalização.

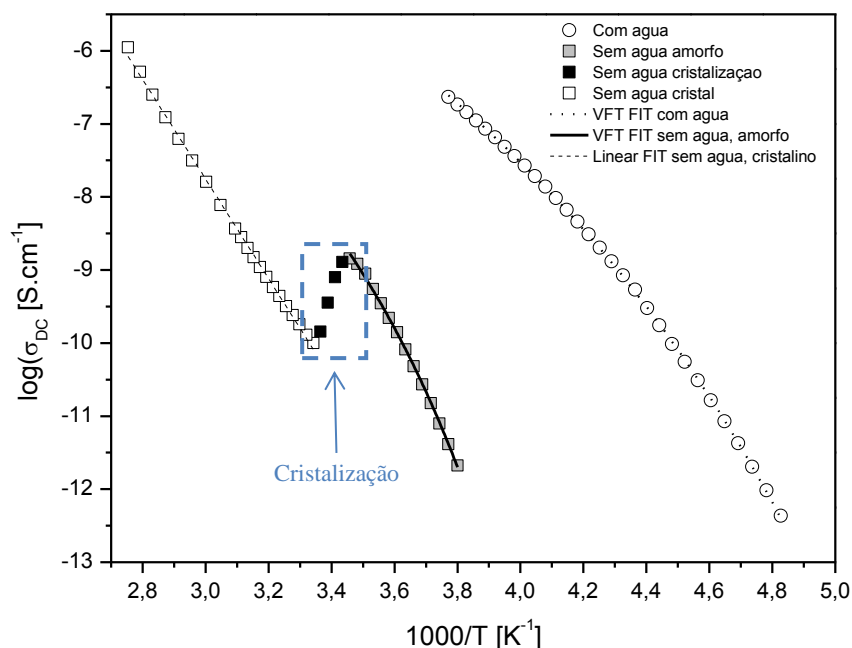


Figura 3.21. Dependência da temperatura da condutividade dc da amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ confinada em SBA-15 (5,6 nm) com e sem água e respectivos ajustes.

A Figura 3.22 mostra o coeficiente de difusão e a mobilidade dos transportadores de carga para a amostra de $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Ibu}]$ confinado em SBA-15 (5,6 nm) antes e após a remoção de água.

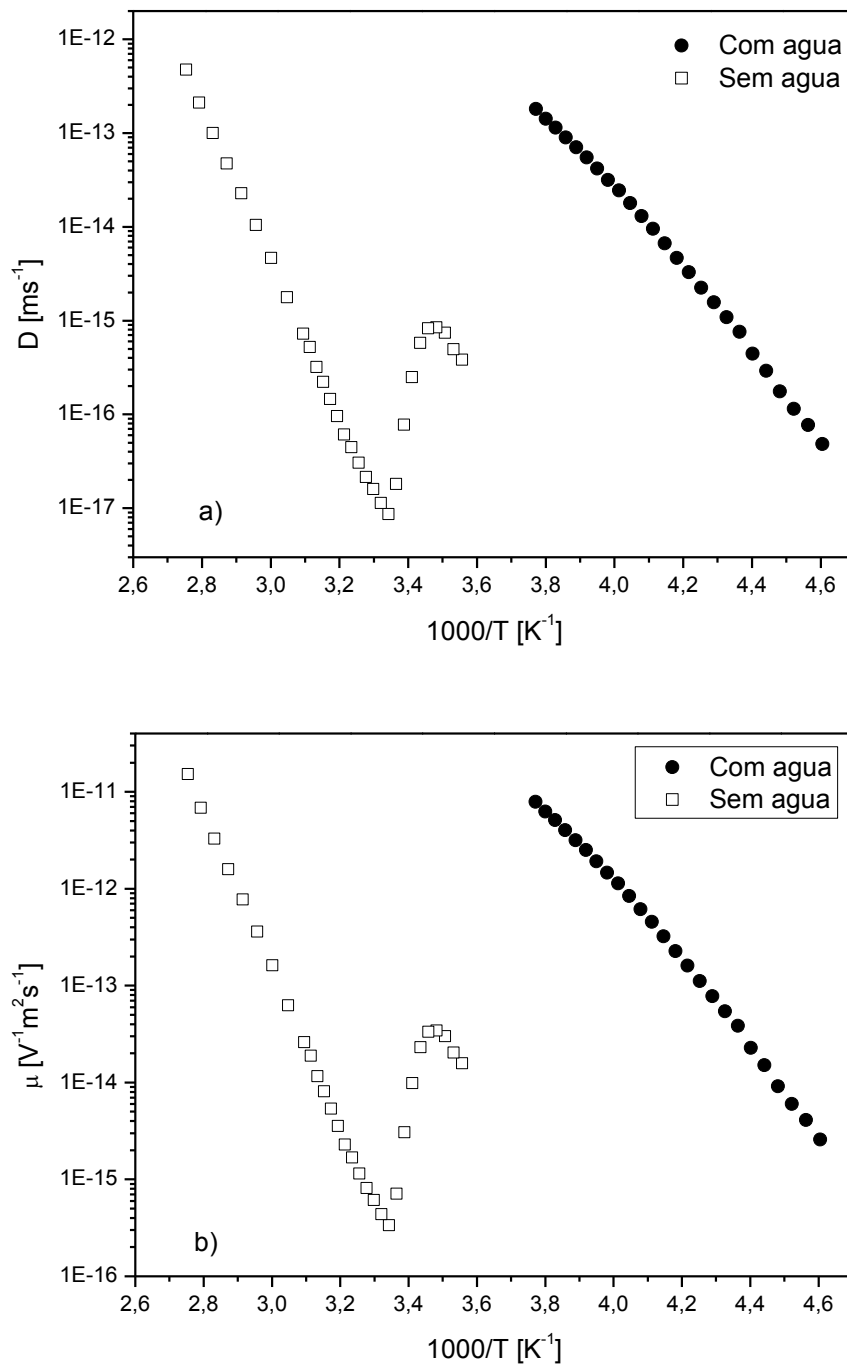


Figura 3.22. (a) Coeficiente de difusão, D , e (b) mobilidade dos portadores de carga, μ , para a amostra de [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (5,6 nm) com e sem água.

Pode-se, deste modo, observar que para a amostra confinada em SBA-15 (5,6 nm) as propriedades de transporte mostradas na Figura 3.22 variam igualmente várias décadas para uma mesma temperatura com o conteúdo de água da mesma, mantendo-se igualmente o comportamento não-arrheniano destas curvas no material com água e no material seco até ocorrer a cristalização.

Estes resultados confirmam os obtidos por DSC, comprovando que a matriz de sílica usada neste ensaio (5,6 nm) tem um tamanho de poro suficientemente grande para permitir que ocorra a cristalização do [C₂OHmim][Ibu].

3.6 Comparação entre o sistema livre e sistemas confinados

A figura 3.23 mostra a comparação da dependência da temperatura da condutividade dc do [C₂OHmim][Ibu], do [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) e confinado em SBA-15 (5,6 nm), antes e após a remoção de água. Depois da remoção de água, a condutividade dc do [C₂OHmim][Ibu] baixa cerca de duas décadas. Para a amostra com água, o confinamento produz uma diminuição da condutividade dc de cerca de uma década, enquanto que para a amostra seca, o confinamento produz uma diminuição da condutividade dc de cerca de quatro décadas.

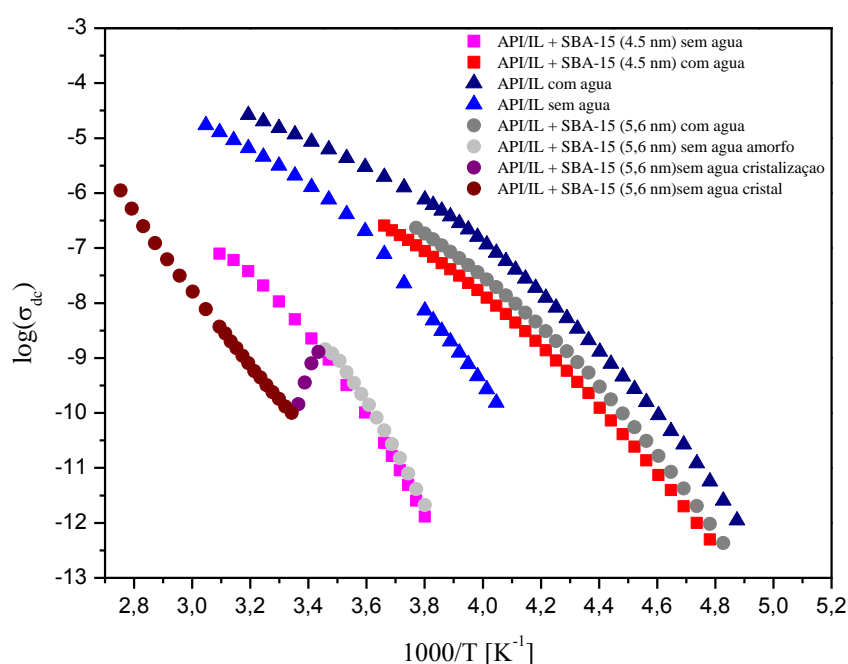


Figura 3.23. Comparação de log (σ_{dc}) em função do inverso da temperatura para o [C₂OHmim][Ibu] com água e sem água e [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (5,6 nm), com e sem água.

Quando se considera o [C₂OHmim][Ibu] confinado, no estado amorfo, nas duas matrizes diferentes e sem água, o valor de σ_{dc} é muito semelhante nas duas matrizes (quadrados a rosa e círculos a cinza claro); quando ainda contém certa quantidade de água (quadrados a vermelhos e círculos a cinza escuro) o valor da σ_{dc} é ligeiramente superior para o sistema com tamanho de poro superior (5,6 nm). Este facto pode indicar que a matriz de poro maior incorpora mais água, o que conduz a uma T_g mais

baixa (pelo efeito plastificante), facto que se verifica por DSC ($T_g = 217,96$ K para diâmetro de poros de 5,6 nm; $T_g = 240,37$ K para diâmetro de poros de 4,5 nm).

A Figura 3.24 mostra a comparação do coeficiente de difusão e da mobilidade dos portadores de carga para a amostra de [C₂OHmim][Ibu] com e sem água e para a amostra de [C₂OHmim][Ibu] confinado em SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (5,6 nm) com e sem água. A diminuição da difusividade no interior dos poros em relação ao sistema livre deve-se à contribuição da camada de reduzida mobilidade na interface poro-matriz. A mobilidade molecular diminui após a remoção de água, assim como diminui para o material confinado em comparação com o livre.

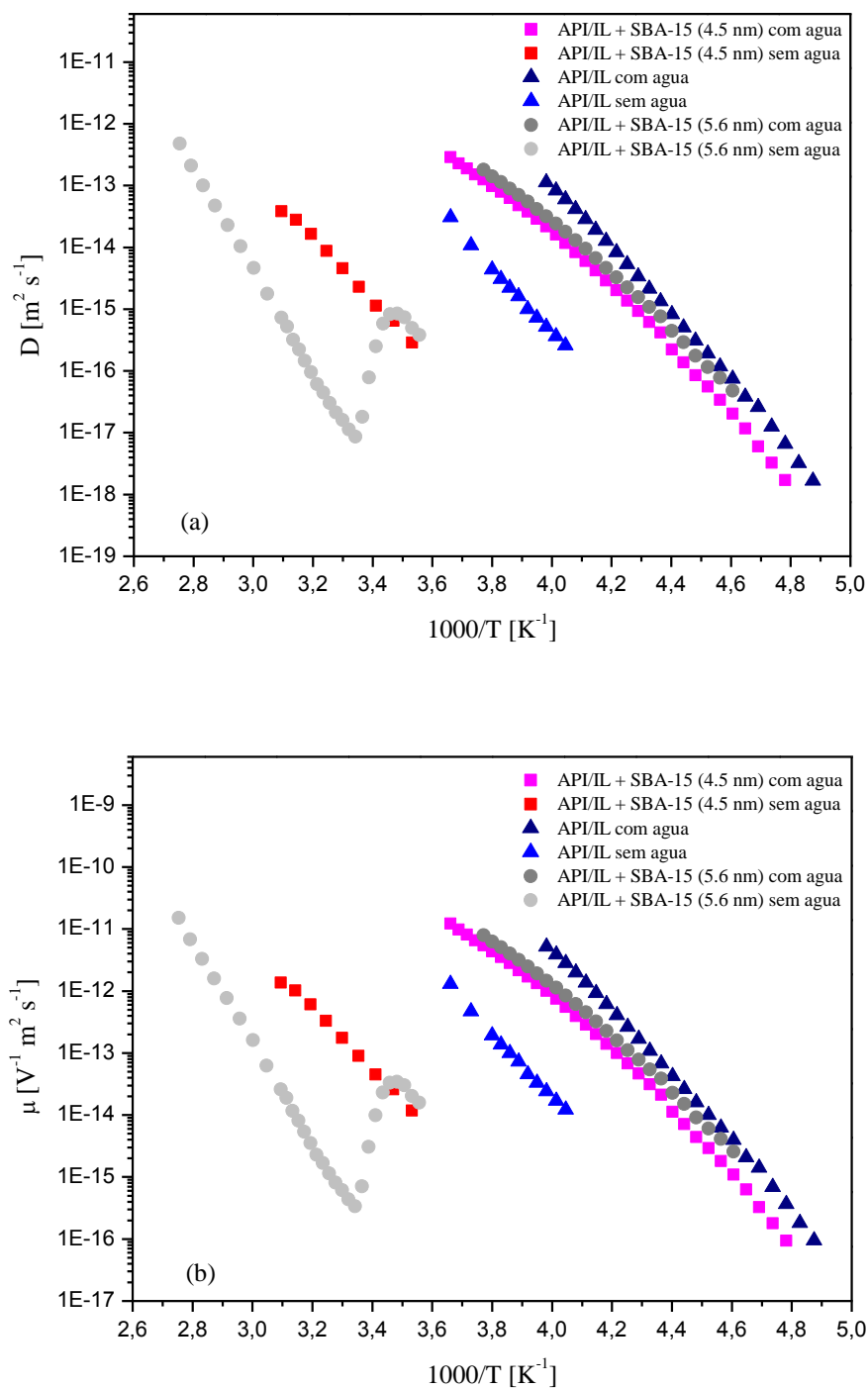


Figura 3.24. Comparação de (a) Coeficiente de difusão e (b) mobilidade dos portadores de carga para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ com e sem água e para a amostra de $[C_2OHmim][Ibu]$ confinado em SBA-15 (4,5 nm) e SBA-15 (5,6 nm) com e sem água.

4 Conclusões

O trabalho teve como objectivo estabilizar um líquido iónico intrinsecamente combinado com um princípio farmacologicamente activo, ibuprofenato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio, $[C_2OHmim][Ibu]$, recorrendo à impregnação numa matriz com estrutura nanoporosa.

Como primeira tarefa, foi estudado o $[C_2OHmim][Ibu]$ no estado livre por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e espectroscopia de relaxação dieléctrica (DRS), uma vez que se trata de um novo líquido iónico, sintetizado pela primeira vez no laboratório Requimte (Professor Luís Branco e colaboradores, grupo de Fotoquímica), e ainda não caracterizado.

O novo líquido iónico (ibuprofenato de 1-(2-hidroxietil)-3-metil-imidazólio) foi facilmente obtido no estado amorfo, caracterizado por uma temperatura de transição vítrea de 249,95 K (por DSC). No entanto, o material mostrou uma clara tendência para a recristalização (possivelmente em duas formas polimórficas). Além da caracterização térmica que permitiu estabelecer as temperaturas e entalpias de cristalização e fusão, foi realizada a caracterização dieléctrica do material no estado amorfo. A dependência da temperatura da condutividade dc é descrita por uma VFT, o que sugere uma certa correlação com os movimentos associados à transição vítrea. A partir destes resultados, também foram estimados os coeficientes de difusão e a mobilidade dos portadores de carga para o material livre, os quais seguem uma variação com a temperatura semelhante à condutividade dc. Adicionalmente, e dada a elevada afinidade deste novo líquido iónico por água, todos os parâmetros derivados das medidas dieléctricas também foram estimados para o material com um elevado teor de água (aproximadamente 24% (w/w)). A influência da água reflectiu-se de forma significativa na diminuição da temperatura de transição vítrea (aproximadamente 56 K) assim como num aumento da condutividade dc.

Com a introdução do $[C_2OHmim][Ibu]$ nas matrizes de sílica chegou-se às seguintes conclusões: (1) o $[C_2OHmim][Ibu]$ é facilmente introduzido nas matrizes sintetizadas; (2) é preciso aquecer o sistema assim formado ($[C_2OHmim][Ibu]$ -matriz) acima de 373 K para remover qualquer resíduo de água; (3) a temperatura de transição vítrea do líquido iónico confinado nas matrizes utilizadas aumenta entre 3 e 5 K relativamente ao líquido iónico livre; (4) tanto o valor da condutividade dc como os coeficientes de difusão e a mobilidade dos portadores de carga são afectados de forma significativa, diminuindo várias décadas para a mesma temperatura, devido a efeitos de superfície em confinamento; (5) o confinamento do $[C_2OHmim][Ibu]$ na matriz de dimensões 4,5 nm eliminou completamente a tendência para a recristalização do líquido iónico de tal forma que o objectivo principal do trabalho foi satisfatoriamente atingido; (6) o confinamento na matriz de 5,6 nm alterou a tendência para a recristalização mas não a reduziu completamente, o que pode indicar que o tamanho de poro crítico para a estabilização do estado amorfo encontra-se entre estas duas dimensões estudadas.

É de salientar que neste estudo, os resultados das duas técnicas disponíveis (DSC e DRS) foram comparados e ajudaram à interpretação mútua.

5 Bibliografia

- [1] M. Beiner, G. T. Rengarajan, S. Pankaj, D. Enke, and M. Steinhart, "Manipulating the crystalline state of pharmaceuticals by nanoconfinement.," *Nano letters*, vol. 7, no. 5, pp. 1381–5, May 2007.
- [2] A. R. Brás, E. G. Merino, P. D. Neves, I. M. Fonseca, M. Dionísio, A. Schönhals, and N. T. Correia, "Amorphous Ibuprofen Confined in Nanostructured Silica Materials: A Dynamical Approach," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 11, pp. 4616–4623, Mar. 2011.
- [3] V. Kumar and S. V. Malhotra, *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology*, vol. 1038. Washington, DC: American Chemical Society, 2010.
- [4] P. Wasserscheid and T. Welton, "Introduction," in *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [5] E. W. Castner and J. F. Wishart, "Spotlight on ionic liquids.," *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 12, p. 120901, Mar. 2010.
- [6] Y. Tingting and G. Guohua, "Ionic Liquids in Pharmaceuticals," *Progress in Chemistry*, 2012.
- [7] C. Iacob, J. R. Sangoro, a Serghei, S. Naumov, Y. Korth, J. Kärger, C. Friedrich, and F. Kremer, "Charge transport and glassy dynamics in imidazole-based liquids.," *The Journal of chemical physics*, vol. 129, no. 23, p. 234511, Dec. 2008.
- [8] C. Roberts and P. Debenedetti, "Engineering pharmaceutical stability with amorphous solids," *AIChE journal*, vol. 48, no. 6, pp. 1140–1144, 2004.
- [9] D. Q. Craig, P. G. Royall, V. L. Kett, and M. L. Hopton, "The relevance of the amorphous state to pharmaceutical dosage forms: glassy drugs and freeze dried systems.," *International journal of pharmaceutics*, vol. 179, no. 2, pp. 179–207, Mar. 1999.
- [10] H. P. Diogo and J. J. Moura Ramos, "Are the Crystallization and the Melting the Reverse of Each Other?," *J. Chem. Edu.*, vol. 83, pp. 1389–1392, 2006.
- [11] P. G. Vekilov, "Nucleation.," *Crystal growth & design*, vol. 10, no. 12, pp. 5007–5019, Nov. 2010.
- [12] E. Zhuravlev, J. W. P. Schmelzer, B. Wunderlich, and C. Schick, "Kinetics of nucleation and crystallization in poly(ϵ -caprolactone) (PCL)," *Polymer*, vol. 52, no. 9, pp. 1983–1997, Apr. 2011.
- [13] E. Donth, *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*. 2001.
- [14] D. Turnbull, "Under What Conditions can a Glass be Formed?," *Contemporary Physics*, vol. 10, pp. 473–488, 1969.
- [15] S. Vyazovkin and I. Dranca, "Probing beta relaxation in pharmaceutically relevant glasses by using DSC.," *Pharmaceutical research*, vol. 23, no. 2, pp. 422–8, Feb. 2006.
- [16] F. Kremer and A. Schoenhals, "Analysis of Dielectric Spectra," in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [17] R. Bruning and K. Samwer, "Glass transition on long time scales," *Phys. Rev.*, vol. B46, pp. 318–322, 1992.
- [18] M. D. Ediger, C. A. Angell, and S. R. Nagel, "Supercooled liquids and glasses," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 13200–13212, 1996.

- [19] T. Carvalho, V. Augusto, a R. Brás, N. M. T. Lourenço, C. a M. Afonso, S. Barreiros, N. T. Correia, P. Vidinha, E. J. Cabrita, C. J. Dias, M. Dionísio, and B. Roling, "Understanding the ion jelly conductivity mechanism.," *The Journal of physical chemistry. B*, vol. 116, no. 9, pp. 2664–76, Mar. 2012.
- [20] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, "Supercooled liquids and the glass transition.," *Nature*, vol. 410, no. 6825, pp. 259–67, Mar. 2001.
- [21] P. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton University Press, 1996.
- [22] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*. boston: Academic Press, 1990.
- [23] T. Ukmar and O. Planinšek, "Ordered mesoporous silicates as matrices for controlled release of drugs.," *Acta pharmaceutica (Zagreb, Croatia)*, vol. 60, no. 4, pp. 373–85, Dec. 2010.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, and G. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–52, Jan. 1998.
- [25] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Fröba, "Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 45, no. 20, pp. 3216–51, May 2006.
- [26] E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga, and Y. M. Lvov, *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Syntheses, Characterization and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [27] J. Salonen, A. M. Kaukonen, J. Hirvonen, and V. P. Lehto, "Mesoporous silicon in drug delivery applications," *J. Pharm. Sci.*, vol. 97, pp. 632–653, 2008.
- [28] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, and C. Marichal, "Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 153, pp. 100–114, May 2012.
- [29] R. Richert, "Dynamics of Nanoconfined Supercooled Liquids," *Rev. Phys. Chem.*, vol. 62, pp. 65–84, 2011.
- [30] F. Kremer and A. Schönhals, "Molecular Dynamics in Confining Space," in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [31] S. H. Glarum, "Dielectric Relaxation of Isoamyl Bromide," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 33, no. 3, p. 639, 1960.
- [32] G. Adam and J. H. Gibbs, "On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 1, p. 139, 1965.
- [33] E. Donth, "Description of the phenomena," in *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- [34] M. Wubbenhorst and V. Lupascu, *PROCEEDINGS OF THE ISE-12*. Brazil: , 2005.
- [35] I. Izquierdo-Barba, E. Sousa, J. C. Doadrio, A. L. Doadrio, J. P. Pariente, A. Martínez, F. Babonneau, and M. Vallet-Regí, "Influence of mesoporous structure type on the controlled delivery of drugs: release of ibuprofen from MCM-48, SBA-15 and functionalized SBA-15," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 50, no. 3, pp. 421–429, Mar. 2009.
- [36] a R. Brás, S. Frunza, L. Guerreiro, I. M. Fonseca, a Corma, L. Frunza, M. Dionísio, and a Schönhals, "Molecular mobility of nematic E7 confined to molecular sieves with a low filling degree.," *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 22, p. 224508, Jun. 2010.

- [37] S. V. Troshenkova, E. S. Sashina, N. P. Novoselov, K.-F. Arndt, and S. Jankowsky, "Structure of ionic liquids on the basis of imidazole and their mixtures with water," *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 80, no. 1, pp. 106–111, Feb. 2010.
- [38] F. Kremer and A. Schoenhals, "Analysis of Dielectric Spectra," in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, 2003.
- [39] A. K. Jonscher, "The 'universal' dielectric response," *Nature*, vol. 267, no. 5613, pp. 673–679, Jun. 1977.
- [40] J. R. Sangoro, a. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa, and F. Kremer, "Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids," *Physical Review E*, vol. 77, no. 5, p. 051202, May 2008.
- [41] C. Iacob, J. R. Sangoro, P. Papadopoulos, T. Schubert, S. Naumov, R. Valiullin, J. Kärger, and F. Kremer, "Charge transport and diffusion of ionic liquids in nanoporous silica membranes.," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 12, no. 41, pp. 13798–803, Nov. 2010.
- [42] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. New York: Cornell, University Press, 1960.
- [43] H. Vogel, "The temperature dependence law of the viscosity of fluids," *Phys. Zeit*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [44] G. S. Fulcher, "Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, pp. 339–355, 1925.
- [45] W. Tammann, G. Hesse, "The dependency of viscosity on temperature in hypothermic liquids.," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 156, pp. 245–257, 1926.
- [46] J. Leys, M. Wübbenhorst, C. Preethy Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans, and S. Longuemart, "Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids.," *The Journal of chemical physics*, vol. 128, no. 6, p. 064509, Feb. 2008.
- [47] A. I. Vogel and B. S. Furniss, "Appendix 2, Infrared Correlation Tables," in *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, A. I. Vogel, Ed. B. S. Furniss, Longman, 1989.